



Nedbrydning af MCPP i grundvandszonen

Undersøgelser ved Vejen losseplads

Heron, Gorm; Futtrup, Jakob

Publication date:
1991

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Heron, G., & Futtrup, J. (1991). *Nedbrydning af MCPP i grundvandszonen: Undersøgelser ved Vejen losseplads*. Lossepladsprojektet. Rapport No. R2-2

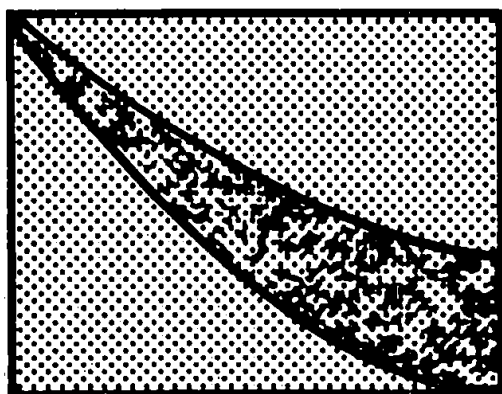
General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

**Gorm Heron
Jakob Futtrup,
Laboratoriet for teknisk Hygiejne, DTH**



**Undersøgelser ved Vejen Losseplads:
NEDBRYDNING AF MCP
I GRUNDVANDSZONEN**

RAPPORT R2-2

JUNI 1991

LOSSEPLADSPROJEKTET

Forord

Denne rapport er resultatet af Lossepladsprojektets del R2-2, som omhandler herbicidet MCPP's nedbrydelighed i forureningsfanen ved Vejen losseplads. Studiet er udført på Laboratoriet for Teknisk Hygiejne på Danmarks Tekniske Højskole i perioden fra august 1990 til maj 1991. Feltarbejdet (in-situ tester runde I2) er udført i tæt og inspirerende samarbejde med Per H. Nielsen og Peter E. Holm (begge LtH), som hermed takkes varmt. Vandkvalitetsinstituttet (VKI) ved Preben Østfeldt har deltaget i analysearbejdet. Professor Thomas H. Christensen har været en inspirerende og grundig rådgiver. Forfatterne ønsker desuden at takke John Lyngkilde og Peter Kjeldsen for oplysninger og assistance, Hans Jørgen Albrechtsen for givtige diskussioner, Anja Foverskov for godt analysearbejde, Lajla Olsen for grundigt laboratoriearbejde, Bent Skov for ideer og praktisk hjælp, Birte Brejl for gode tegninger, Grete Hansen for assistance og alle I andre på LtH for bidragene i det daglige arbejde.

Lyngby maj 1991.

Gorm Heron
Jakob Futtrup

Indhold

Sammenfatning Summary

| | |
|--|----|
| 1. Indledning | 1 |
| 2. MCPP i grundvand | 2 |
| 2.1 MCPP's egenskaber | 2 |
| 2.2 Spredning og nedbrydning af MCPP | 3 |
| 3. MCPP-kortlægning i forureningsfanen | 6 |
| 3.1 Idé | 6 |
| 3.2 Metoder | 6 |
| 3.3 Resultater | 7 |
| 4. Nedbrydningsforsøg; metoder | 9 |
| 4.1 Feltaktiviteter | 9 |
| 4.2 Laboratorieforsøg | 13 |
| 4.3 Prøvekonservering og analyser | 14 |
| 5. Karakterisering af redox-miljøer | 15 |
| 5.1 Kriterier | 15 |
| 5.2 Resultater | 16 |
| 5.3 Øvrig karakterisering | 18 |
| 6. Nedbrydningsresultater | 19 |
| 6.1 Overblik | 19 |
| 6.2 Kontrolforsøg | 20 |
| 6.3 Jern/mangan-reducerende miljø | 21 |
| 6.4 Nitratreducerende miljø | 22 |
| 6.5 Aerobt forurennet miljø | 26 |
| 6.6 Aerobt uforurennet miljø | 32 |
| 7. Diskussion | 37 |
| 8. Konklusioner | 41 |
| Referencer | |
| Appendices 1-15 | |

Sammenfatning

MCPP, der er et hyppigt anvendt herbicid, er i sin tid blevet deponeret på Vejen Losseplads. Herfra siver MCPP ud sammen med det øvrige perkolat. Ved opmåling af forureningsfanen nedstrøms for lossepladsen er MCPP fundet i koncentrationer på 50-100 $\mu\text{g/l}$ i op til 150 meters afstand fra pladsen. I denne afstand fra kilden måles de øvrige specifikke organiske stoffer i koncentrationer nær eller under detektionsgrænserne. I dette perspektiv er det fundet vigtigt specielt at belyse MCPP's biologiske nedbrydelighed i grundvandszonen.

Den biologiske nedbrydning af MCPP er søgt belyst på to forskellige måder; ved en opmåling af stoffets udbredelse i forureningsfanen og ved direkte nedbrydningsstudier udført i felten (in-situ testere) og i laboratoriet (suspensionsbatche).

Da MCPP er letopløseligt i vand, sorberes meget svagt til organisk stof og har et lavt damptryk, er stoffet at finde på opløst form i grundvandet og meget mobilt. MCPP bevæger sig tilnærmelsesvis med samme hastighed som klorid, som anses for konservativt i forureningsfanen. Kloridkoncentrationen i en vandprøve bruges derfor som mål for, hvor fortyndet perkolatet er. Med denne viden kan det vurderes, om lave MCPP-koncentrationer målt i fanen skyldes fortynding eller nedbrydning ved transporten med grundvandet til prøvetagningsstedet. Opmålingen viser, at MCPP ikke når ud i forureningsfanens aerobe zone. Der er tegn på, at stoffet heller ikke når ud i den nitratreducerende zone, men nedbrydes undervejs i de mere reducerede miljøer. Denne konklusion er dog ikke sikker på grund af usikkerheder omkring fortynding af det oprindelige perkolat og den relativt høje detektionsgrænse for den hyppigst anvendte metode til måling af MCPP.

Nedbrydningsstudierne viser nedbrydning af MCPP under aerobe forhold i grundvandet og tegn på svag nedbrydning under mere reducerede forhold: MCPP's nedbrydning er undersøgt i jern/manganreducerende, nitratreducerende og aerobt miljø samt forskellige overgangstilfælde mellem disse.

I jern/manganreducerende miljø er ikke set nedbrydning. I overgangen fra nitratreducerende miljø til jern/manganreducerende miljø er set en svag nedbrydning. I nitratreducerende miljø er set svag, delvis nedbrydning som ophører i løbet af forsøget. Hverken i felten eller laboratoriet er set fuldstændig omsætning af MCPP under anoxiske forhold. Nedbrydningsforsøgene i de anoxiske miljøer viser tegn på, at der er et potentiale for anoxisk nedbrydning af MCPP, men dette potentiale er tilsyneladende ujævnt fordelt i fanen. Nedbrydningen under anoxiske forhold synes desuden at være meget sårbar overfor ændringer i redoxmiljøet.

MCPP er vist nedbrydelig under aerobe forhold i grundvand: I in-situ tester-forsøg i det forurenede aerobe miljø og det uforurenede aerobe miljø er set delvis nedbrydning af MCPP. Nedbrydningen stopper ved overgang til nitratreducerende forhold. Laboratorieforsøgene, hvor der gennem hele forsøget var rigelig ilt tilstede, viser fuldstændig nedbrydning af MCPP i de fleste batche. I nogle batche er set delvis nedbrydning, som stopper ved ca. 50 % af udgangsniveauet, eller fuldstændig nedbrydning med en pause i nedbrydningen, når koncentrationen når dette niveau.

Dette forklares ved, at nedbrydningsmekanismerne for MCPP's to stereo-isomerer kan være forskellige. Det er vist, at der ikke er tale om næringssaltbegrænsning med phosphat, og at det karakteristiske forløb med nedbrydning af halvdelen af den tilsatte MCPP kan genfindes for forskellige startkoncentrationer (65-1400 $\mu\text{g/l}$).

På dette grundlag vurderes det, at MCPP er nedbrydelig under aerobe forhold i grundvandet ved Vejen Losseplads. Nedbrydningen foregår relativt langsomt. Under anoxiske forhold kan der i visse tilfælde også ske nedbrydning; men dette er kun sporadisk.

Summary

Heron, G.; Futtrup, J. (May 1991): Investigations at Vejen Landfill: Degradation of MCPP in the groundwater zone. Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark, Report R2-2, Lossepladsprojektet.

Mecoprop (MCPP) is a commonly used pesticide, which is not frost-resistant. Barrels of useless MCPP have been buried at the Vejen Landfill, and MCPP is known to leach and be spread in the pollutant plume down gradient of the landfill.

MCPP was detected at levels of 50-100 $\mu\text{g/l}$ as far as 150 m down gradient of the landfill, where most organic contaminants were below the detection limits. This study was set up to evaluate the possibility of natural microbial degradation of MCPP under various redox conditions. The natural degradation of MCPP in the contaminant plume was evaluated in two different ways: Mapping of MCPP relative to the chloride plume and degradation tests in situ and in the laboratory.

MCPP is highly soluble in water, sorbs very little onto the organic carbon of the aquifer, and is not volatile. Thus, MCPP is expected to travel, unretarded at the same velocity as the chloride ion, which here is used as a conservative tracer indicating how diluted the leachate is at any location. In this way it is possible to determine whether a low concentration of MCPP is caused by degradation during the transport from the landfill down gradient, or by dilution with unpolluted groundwater. An indication of anaerobic degradation is seen. MCPP does not travel as far as to the aerobic zone, and perhaps never reaches the nitrate-reducing zone. However, the relatively high detection limits for most samples and the great degree of dilution makes these conclusions of degradation uncertain.

The degree of microbial degradation of MCPP was evaluated at different redox conditions in the field using in-situ testers, and in the laboratory, using a batch suspension with groundwater and sediment from the plume. MCPP was added at concentrations from 65 to 1400 $\mu\text{g/l}$. The experiments were conducted at 10°C. MCPP was degraded in most aerobic tests, and indications of anaerobic degradation under iron/manganese and nitrate reducing conditions were found.

No degradation was seen in the strictly iron-manganese reducing zone. When conditions changed from nitrate reducing to iron/manganese reducing in in-situ testers, a slow and limited degradation was seen. MCPP was partly degraded in the batch experiment under nitrate-reducing conditions. But the degradation stopped after removal of only 10-30% of the added MCPP. Complete degradation of MCPP was not found in any anaerobic experiment. These anaerobic tests show, that the aquifer at Vejen may have a potential for anaerobic degradation of MCPP, but they also show that the potential is not widespread and that MCPP does not easily degrade at these conditions. Slight changes in the redox conditions may affect the degradation.

MCPP is shown to be degraded in the aerobic zone at the Vejen Landfill. MCPP was degraded in most in-situ testers, but the degradation ceased as oxygen was depleted. No degradation was seen when conditions changed to nitrate reducing. Suspension-batch test showed complete degradation of MCPP at levels from 65 to 1400 $\mu\text{g/l}$.

Initially, in many batches only 50% of the added MCPP was degraded. After a lag period, the rest of the MCPP was degraded. This stepwise degradation is explained by different mechanisms degrading the stereo-chemical isomers of MCPP. The used MCPP contains 50% of each isomer.

It is concluded that MCPP is degradable in the aerobic aquifer at the Vejen Landfill. The degradation is relatively slow. Under anaerobic conditions, MCPP may be partly degradable, and the degradation potential apparently is very uncertain and strongly dependent upon the redox conditions.

1. Indledning

En vigtig del af aktiviteterne ved Vejen losseplads er kortlægningen af de specifikke stoffers udbredelse i forureningsfanen. Ved denne kortlægning er MCPP konstateret i koncentrationer på 50-100 $\mu\text{g/l}$ i op til 150 meters afstand fra kilden. Redoxkortlægningen af arealet tæt på kilden viser, at MCPP findes i den methandannende og jern/mangan-reducerende zone, mens de øvrige specifikke stoffer måles i koncentrationer nær detektionsgrænserne. Det ser således ud til, at MCPP vil være det dimensionsgivende stof i en eventuel oprensning af akviferen.

Da MCPP er et meget anvendt pesticid i Danmark, forventes forureningstilfældet ved Vejen ikke at være enestående. Foruden udsivning fra lossepladser er der mulighed for nedsivning af MCPP fra landbrugsjord. Derfor er der grund til at undersøge MCPP's rolle og skæbne i miljøet.

Dette studium blev startet med det formål at få viden om MCPP's nedbrydelighed i akviferen ved Vejen. Projektet omfatter en kortlægning af MCPP's udbredelse i forureningsfanen og nedbrydningsstudier i felten og laboratoriet. Ved kortlægningen i forureningsfanen fås et indtryk af, om MCPP nedbrydes ved transporten med grundvandet gennem forureningsfanens redoxmiljøer. I felten testes MCPP's nedbrydelighed i de forskellige redoxmiljøer ved brug af in-situ testere. Disse afgrænser en jordsøjle i grundvandszonen, og efter tilsætning af MCPP til grundvandet følges stoffets koncentrationsforløb ved oppumpning af vand. Startkoncentrationen af MCPP er valgt til ca. 140 $\mu\text{g/l}$. In-situ testerne er placeret i jern/manganreducerende miljø, nitratreducerende miljø og i aerobt miljø, både i og udenfor forureningsfanen. I laboratoriet arbejdes sideløbende med suspensionsbatche med sediment og grundvand fra de udvalgte steder i forureningszonen. Suspensionsbatchen er en flaske med grundvand, som er udrystet med sediment, så sedimentets fine partikler, og dermed hovedparten af mikroorganismene, suspenderes i grundvandet. Laboratorieforsøgene foregår under aerobe og nitratreducerende forhold med MCPP i koncentrationer på 65-1400 $\mu\text{g/l}$, og med konstant temperatur på 10°C.

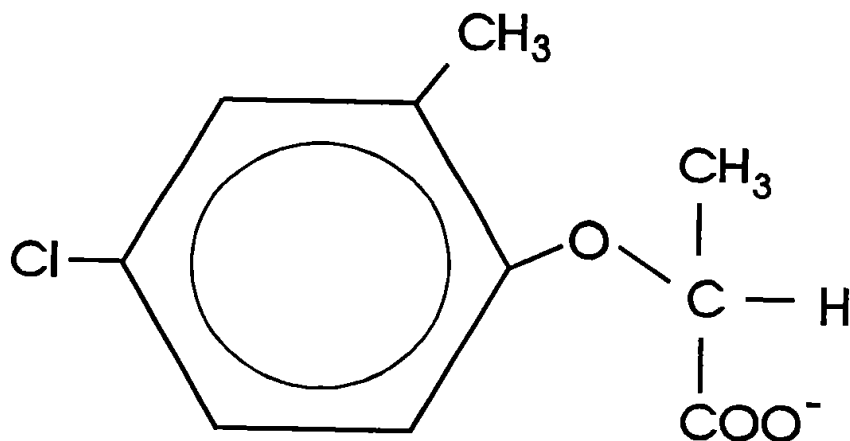
2. MCPP i grundvand

2.1 MCPP's egenskaber

MCPP (mecoprop, mechlorprop) er et herbicid, som bruges til at bekæmpe ukrudt (fuglegræs, burresnerre, frøgræs, tidsler mm.) i hvede, byg og havremarker og græsplæner. Stoffet spredes ud i vandig opløsning og optages af planterne gennem bladene. MCPP virker som hormonmiddel; ukrudtets vækst forstærkes, og det dør.

MCPP findes i to stereo-isomerer, hvoraf kun (+)-formen har denne virkning (Burger et al. 1962).

(+)-2-(4-chloro-2-methylphenoxy)-propionsyre



Figur 1. Strukturformel for MCPP.

Kulstofatom nummer 2 i propionsyren er asymmetrisk, hvilket giver muligheden for de 2 stereoisomerer. (-)-isomeren er den form, hvor der er byttet om på methyl- og carboxylgruppen (se figur 1). De miljømæssigt vigtigste egenskaber, som hidtil er undersøgt, er:

| | |
|--|---|
| pKa | 3.11 (Miljøstyrelsen 1988) |
| Vandopløselighed | 620 mg/l (Miljøstyrelsen 1988) |
| Damptryk ved 20°C (dim.løs): | $7.5 \cdot 10^{-9}$ (Miljøstyrelsen 1988) |
| Fordelingskoeff. $K_{\text{vand,kul}}$ | 130 cm ³ /g (Brüggemann og Trapp 1989) |

Agertved og Rügge (1991) fandt, at MCPP ikke forsinkes i forhold til klorid i et injektionsforsøg i Borden, Canada. Akviferen har meget lavt indhold af organisk kulstof ligesom akviferen ved Vejen losseplads. Derfor forventes

heller ingen sorption af MCPP i Vejen. De fysiske og kemiske egenskaber viser, at MCPP er letopløseligt i vand, meget lidt flygtigt og befinder sig på ionform ved typisk grundvands-pH. Dette gør, at MCPP vil være at finde opløst i grundvandet og kun i meget lille omfang sorberet til jordmatricen eller afdampet til poreluften i den umættede zone. MCPP forventes altså at være meget mobilt i grundvandsmiljøet.

Der er meget få økotoksikologiske tests med MCPP. I databasen HSDB (Hazardous Substances Data Bank, søgt på Danmarks Tekniske Bibliotek, DTH) refereres forsøg med rotter, gravide mus, kaniner, fisk, bier og æg. MCPP havde effekt i næsten alle disse tests, men i kraftige doseringer. MCPP klassificeres i USA som moderat toksisk, og der angives en sandsynlig dødelig dosis på 0.5-5 g/kg for mennesker svarende til, at en 70-kilos person skal drikke mindst 50 liter vand mættet med MCPP for at dø akut af det.

De kroniske effekter er mindre belyst. MCPP virker mutagent på gær, men ikke på bakterier og svampe (HSDB). Det er uvist om MCPP indtaget med drikkevandet kan fremkalde cancer hos mennesker (ingen forsøg).

Dansk Landbrugs Grovvareselskab (DLG) forhandler produkter indeholdende MCPP (f.eks. M-propacid 60). Disse produkter er alle mærket "sundheds-skadelig", hvilket er den tredjefarligste gruppe. Afskaffelsen af rester og emballage anbefales at ske ved grundig skylning med vand, og derefter med dagrenovationen. Større mængder skal bortskaffes via modtageordninger (DLG Planteværn 1991).

2.2 Spredning og nedbrydning af MCPP

MCPP kan spredes til grundvandet på 2 forskellige måder:

Nedsivning af MCPP fra landbrugsarealer, der sprøjtes med MCPP-holdige hormonmidler hvor MCPP ikke nedbrydes i topjorden eller ved nedsivning gennem den umættede zone.

Udsivning af MCPP-holdigt perkolat fra deponier, hvor MCPP-holdige sprøjtemidler er deponeret.

Når faren for forureninger af grundvandet skal vurderes, skal nedbrydeligheden både i jord og grundvand medtages. De fleste nedbrydningsforsøg hidtil er udført med jord eller suspensioner med jord fra rodzonen og jordoverfladen.

Nedbrydning i overfladejord

Alle udførte forsøg med jord refereret i litteraturen er foregået under aerobe forhold, og med MCPP i høje koncentrationer. MCPP er vist nedbrydelig i alle tilfælde, både i jordforsøg, rysteflasker og kemostat. Kilpi (1980) fandt nedbrydning af MCPP, når benzoe-syre optrådte som primært substrat. Lappin et al. (1985) isolerede bakteriestammer, hvor et konsortium af 2 stammer var nødvendig for nedbrydningen. Renkulturer kunne ikke omsætte MCPP. Tilstedeværelsen af andre specifikke stoffer syntes i flere tilfælde ikke at påvirke nedbrydningen (Smith & Hayden 1981, Hurle et al. 1986, Amrein 1982). Karunen et al. (1978) undersøgte MCPP's persistens i 3 finske jorde, og genfandt 7-28 % efter 1 år.

Da landbrugsjorde og den umættede zone er aerobe, vil nedsivende MCPP sandsynligvis nedbrydes inden det når grundvandet. Men før egentlige nedsivningsforsøg og grundvandsmonitoring har vist dette, kan nedsivning fra landbrugsjord ikke udelukkes som årsag til grundvandsforurening med MCPP.

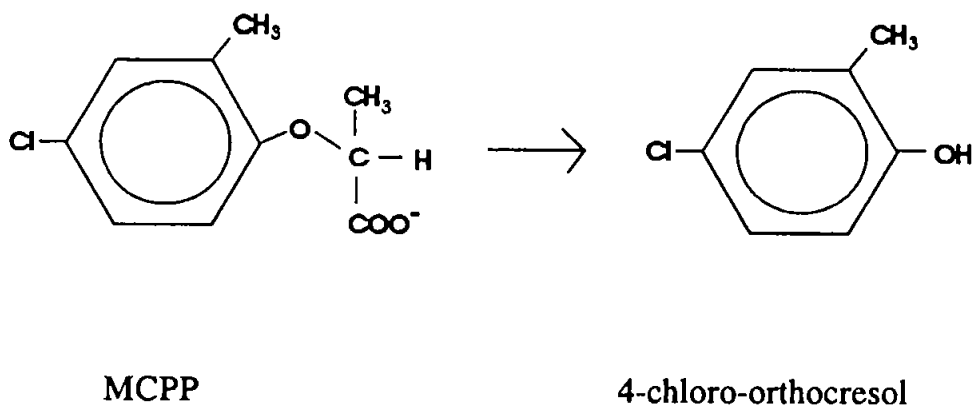
Nedbrydning i grundvand

MCPP's nedbrydning i grundvand er kun undersøgt i aerobt og nitratreducerende miljø. Klint et al. (1990) fandt nedbrydning af MCPP i aerobe batche og mikrococos (vand og sediment) med vand og sediment fra den uforurenede zone ved Vejen. I forsøg med grundvand under denitrificerende forhold fandtes ingen omsætning af MCPP. Koefoed & Jensen (1989) fandt ingen nedbrydning i grundvand fra Esbjerg. Esbjerg-akviferen er dyb og iltfattig, og vandet blev iltet og brugt til aerobe forsøg. Derfor skal dette forsøg ikke tillægges for stor betydning. MCPP blev heller ikke nedbrudt i batche med det samme grundvand under denitrificerende forhold. Agertved og Rügge (1991) fandt MCPP nedbrudt i den aerobe, uforurenede akvifer ved Borden, Canada. Et injektionsforsøg over 90 dage viste nedbrydning af MCPP fra 400 µg/l til 50 µg/l. På denne baggrund må det forventes, at MCPP kan nedbrydes under aerobe forhold i grundvand.

Der er ingen afrapporteringer om forsøg med MCPP i de reducerede grundvandsmiljøer. Anaerob omsætning af MCPP i slamanlæg er testet af Buisson et al. (1986), Hill et al. (1986) og Battersby & Wilson (1989). I alle tilfælde viste MCPP sig unedbrydelig. I grundvand er der behov for at undersøge, i hvilke redoxzoner MCPP kan nedbrydes: En perkolatudsivning til et dybere, reduceret magasin vil muligvis føre til, at MCPP vil bestå og spredes over store afstande.

Nedbrydningsvej

Smith (1985) og Smith & Hayden (1981) sandsynliggør, at 4-chloro-2-methylphenol (4-chloro-orthocresol) er et mellemprodukt i MCPP-nedbrydningen. Dette stof er flygtigt, og kan dampe af i åbne forsøg.



Figur 2. Mulig nedbrydningsvej for MCPP (Smith 1985).

Der er ikke redegjort for øvrige produkter ved reaktionen. Lindholm et al. (1982) foreslår MCPA som mellemprodukt, men dette er ikke eftervist. Koefoed og Jensen (1989) og Smith (1985) konstaterer CO_2 -udvikling ved nedbrydning af MCPP, hvilket viser, at mellemprodukterne kan mineraliseres. Hvorvidt enkelte mellemprodukter kan ophobes er ikke afklaret.

Opsamling

MCPP er meget mobilt i grundvand. Stoffet spredes til grundvandet ved ud-sivning af stærkt reduceret perkolat fra lossepladser og mindre sandsynligt ved nedsivning fra landbrugsjord. MCPP er hidtil kun vist nedbrydeligt under aerobe forhold, både i jord og grundvand. Anoxiske forsøg med grundvand savnes. Det er uklart om MCPP aerobt mineraliseres fuldstændigt, eller om mellemprodukter kan ophobes i jord og grundvand.

3. MCPP-kortlægning i forureningsfanen

3.1 Idé

MCPP deponeret på Vejen losseplads frigives fra tromler og blandes med det øvrige perkolat, som siver ned og opblandes i grundvandet. Nedstrøms for lossepladsen dannes en forureningsfane med en sekvens af redoxmiljøer (se figur 4). Ved passage gennem disse zoner i grundvandet udsættes MCPP for fortynding med opstrøms grundvand, spredning ved dispersion, en meget svag sorption til sedimentet og eventuelt biologisk nedbrydning. Ved at måle forskellige steder i fanen får man et indtryk af, hvor i fanen stoffet forsvinder fra grundvandet.

3.2 Metoder

En væsentlig faktor for MCPP er fortynding. Perkolat indeholder store mængder klorid, som anses for konservativt i fanen, dvs. det hverken dannes eller forbruges. Stigningen i kloridkoncentrationen i forhold til baggrundsniveauet er derfor et mål for hvor fortyndet perkolatet er.

Vand hentes op gennem permanente filtre, nedrammede spyd eller gennem in-situ testere. Vandet analyseres for MCPP, klorid og eventuelt ledningsevne. Sideløbende karakteriseres vandets redoxmiljø. Der korrigeres for fortyndingen ved at gange den målte MCPP-koncentration med faktoren

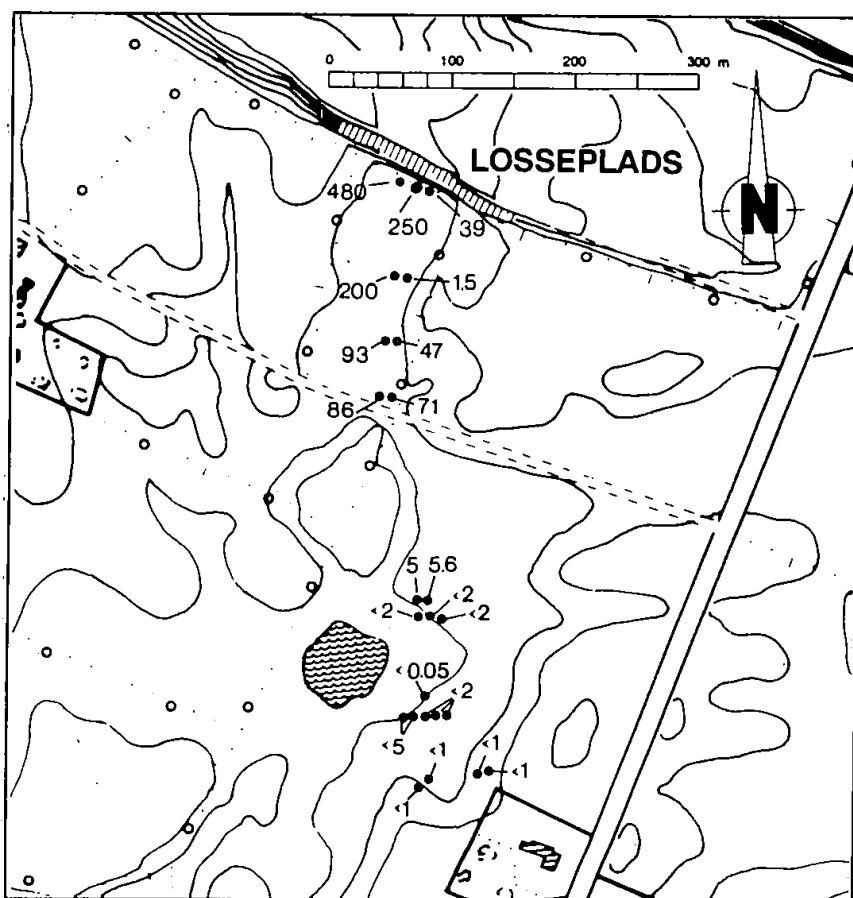
$$1 + (1200 - C_{\text{klorid}}) / (C_{\text{klorid}} - 18)$$

1200 og 18 er de anslåede klorid-indhold i henholdsvis ufortyndet perkolat og uforurennet grundvand (enhed mg/l). C_{klorid} er kloridkoncentrationen i det vand, som analyseres for MCPP. Et markant fald i den korrigerede MCPP-koncentration skyldes nedbrydning af MCPP ved transporten fra det ufortyndede perkolat til prøvetagningsstedet. Da kloridindholdet i grundvand kan variere kraftigt lokalt, er metoden ikke pålidelig for lave kloridkoncentrationer; derfor er den kun anvendt for kloridkoncentrationer over 27 mg/l (appendix 1).

3.3 Resultater

Der er målt på 23 vandprøver fra forureningsfanen. Prøverne fra den methandannende zone og de fleste andre anoxiske prøver er analyseret på Vandkvalitetsinstituttet (VKI). Disse prøver har detektionsgrænse på $0.05 \mu\text{g/l}$, og er præsenteret i Østfeldt og Schultz (1991). De øvrige prøver er målt på LTH og har detektionsgrænser på $1-5 \mu\text{g/l}$.

De målte koncentrationer er vist i figur 3.



Figur 3. Oversigt over de målte MCPP-koncentrationer i forureningsfanen nedstrøms for Vejen losseplads. Alle koncentrationer er $\mu\text{g/l}$.

Resultaterne er præsenteret og gennemgået detaljeret i appendix 1. Hovedtrækkene er resumeret i tabel 1. Det har ikke været muligt at fastlægge redoxmiljøet fuldstændig i alle de anoxiske prøver; derfor er der ikke en række med nitratreducerende miljø. Istedet er anført uspecifiseret anoxisk miljø. Disse prøver stammer fra nitratreducerende eller jern/manganreducerende miljø.

Tabel 1. Målt og korrigeret MCPP i forureningsfanens redoxmiljøer.

| Redoxzone | Cl (mg/l) | Målt MCPP (µg/l) | Korrigeret MCPP |
|-------------------|--------------|---------------------|--------------------|
| Methandannende | 350-1100 | 39-850 | 67-620 |
| Fe/Mn-reducer. | 45-200 | 1.5-47 | 66-300 |
| Anoxisk, uspecif. | 33-63 | <0.05, <2, <5 | < (5-400) |
| Aerob | 27-41 | <0.05, <1 | < (50-130) |

Der ses en klart faldende tendens i den korrigerede MCPP for stigende redox-potentiale. I jern/mangan-reducerende miljø er fundet mindre korrigeret MCPP end i de methandannende miljø. Men tallene er ikke signifikant lavere. I alle anoxiske prøver, som ikke har kunnet identificeres som jern/mangan-reducerende, har MCPP været tilstede i koncentrationer under detektionsgrænserne. Dette tyder på, at MCPP nedbrydes enten i jern/mangan-reducerende miljø eller i overgangen mellem jern/mangan-reducerende og nitratreducerende miljø.

Konklusionerne om nedbrydning i de anoxiske zoner og den aerobe zone vanskeliggøres af en række faktorer:

MCPP-indholdet i det nedsivende perkolat kan variere meget kraftigt over tiden. En pludselig læk i en deponeret tønde kan give en kraftig puls i MCPP-udsivningen. Hvis kun en del af det nedsivende perkolat indeholder MCPP, kan der lokalt måles høje klorid-tal og lave MCPP-koncentrationer.

Redoxmiljøerne ændres med tiden og er afhængige af nedbør. Derfor kan noget vand og stof optræde i et miljø, hvor det ikke er blevet transporteret til gennem fanens sekvens af redoxmiljøer. Opholdstiden for MCPP i de enkelte miljøer er afgørende for en eventuel nedbrydning. Derfor kan MCPP passere igennem en zone, hvor det ved længere tids ophold er nedbrydeligt.

Konklusioner

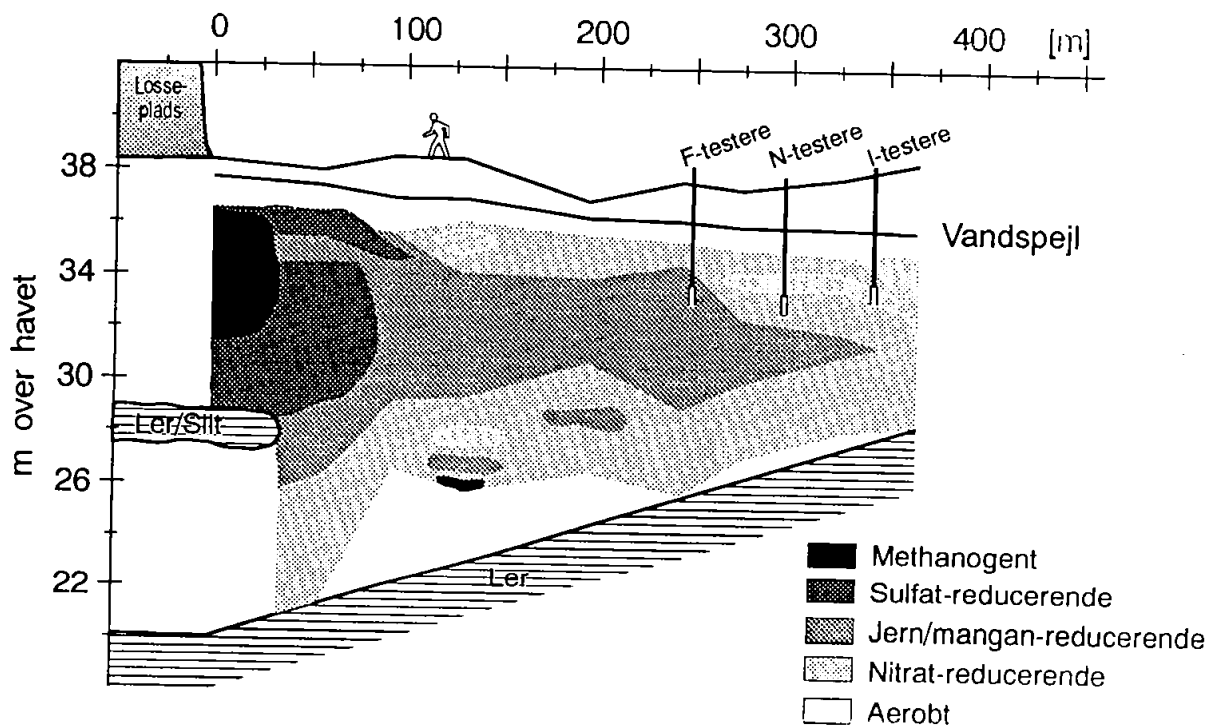
MCPP er påvist i de methandannende og jern/mangan-reducerende miljøer men ikke i de mere oxiderede miljøer. Om dette skyldes mikrobiel nedbrydning eller fortynding med akviferens grundvand, kan ikke entydigt fastlægges ud fra kortlægningen. Der er dog stærke tegn på, at MCPP nedbrydes i fanen ved passagen gennem de anoxiske zoner og aldrig når ud i den aerobe del af forureningsfanen.

4. Nedbrydningsforsøg; metoder

Alle nedbrydningsforsøgene er udført med vand og sediment fra Vejen Losseplads og området nedstrøms. Laboratorieforsøgene er udført med vand og sediment fra de steder, hvor in-situ testerne står.

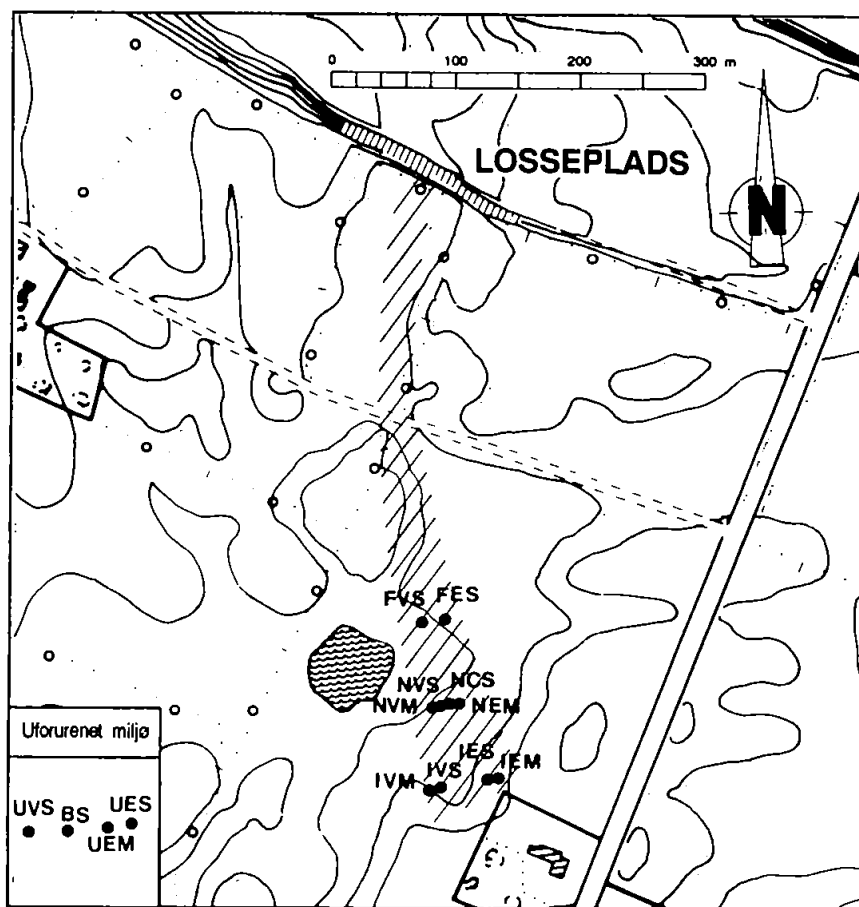
4.1 Feltaktiviteter

MCP's nedbrydning blev undersøgt i 14 in-situ testere i samarbejde med Per H. Nielsen og Peter E. Holm. In-situ testerne er placeret i redoxzonerne kortlagt af Lyngkilde et al.(1991), se figur 4.



Figur 4. Placering af in-situ testere i redoxzonerne nedstrøms for Vejen Losseplads (Frit efter Lyngkilde et al. 1991).

Der er desuden placeret 4 in-situ testere i en uforurenet zone. Blandt disse er en blind tester (tilsat formaldehyd), som tjener som abiotisk kontrol for alle testere. In-situ testerne er placeret i de enkelte zoner på tværs af forureningsfanen, se figur 5.



Figur 5. Placering af in-situ testere i forureningsfanen nedstrøms for Vejen losseplads. Skraveringen angiver forureningsfanens omtrentlige udbredelse.

Navngivningen af in-situ testerne følger følgende regler:

Det første bogstav angiver miljøet fra start,

F for Fe/Mn-reducerende miljø
 N for nitratreducerende miljø
 I for aerobt (iltet) miljø i forureningsfanen
 U for uforurennet, aerobt miljø

De andet bogstav angiver placeringen i fanen,

E for øst
 V for vest
 C for midterst

Det sidste bogstav fortæller om in-situ testerens forureningsstoffer;

M for tilsætning af MCPP som forureningsstof
 S for tilsætning af MCPP og 24 andre stoffer (appendix 2)

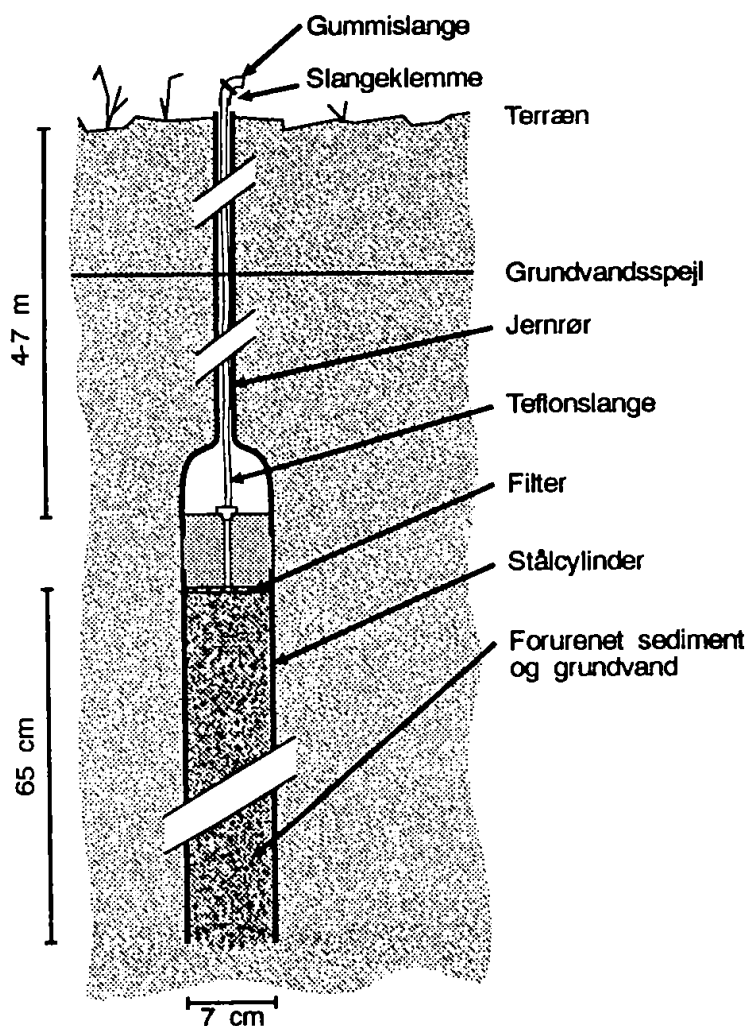
Princippet i in-situ testeren er at afgrænse en søjle af sediment og grundvand, tilføre grundvandet teststofferne med minimal forstyrrelse af det oprindelige miljø og følge koncentrationen af forureningsstoffet.

En installeret in-situ tester repræsenterer grundvandsakviferen over ca. 60 cm (se figur 6).

In-situ testernes installation består af en række etaper:

- * med håndbor laves et hul ned til grundvandsspejlet
- * et forerør sættes i hullet, og der bores videre med sandspand, mens forerøret glider nedad for at modvirke sammenskrivning af hullet
- * når den ønskede dybde er nået, presses in-situ testeren ned i hullet. Herefter hamres testeren de sidste 60-70 cm, så testeren fyldes med sediment
- * testerne renpumpes (5l), hvorefter vandet redoxkarakteriseres
- * der pumpes yderligere 5 liter grundvand op i en teflonpose
- * teststofferne tilføres det oppumpede vand, som derefter pumpes tilbage. Volumenet udgør ca. 6 gange testerens porevolumen
- * prøverne udtages ved at suge vand op gennem teflonslangen (figur 6)

Installering og drift af in-situ testere er beskrevet mere detaljeret i Nielsen et al. (1991).



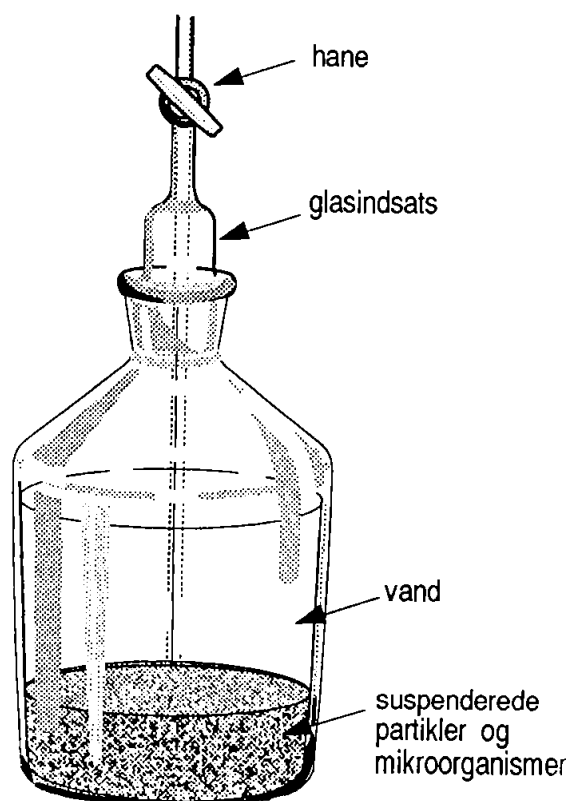
Figur 6. In-situ tester, som anvendes ved nedbrydningsstudier i felten.

Til forsøgene er brugt mecoprop (=MCP) fra firmaet Riedel-de Haën (Seelze, Tyskland). Dette produkt består af en rasemisk blanding, dvs. 50 % af hver af de to stereo-isomerer. In-situ testerne i nitratreducerende miljø er desuden tilført nitrat for at sikre, at en nitratreduktion er mulig fra forsøgets start. In-situ testerne med slutbogstav S er desuden loadet med 24 typiske forureningsstoffer, se appendix 2. De 24 stoffer er udvalgt, så akviferens nedbrydningspotentiale belyses for typiske forureningsstoffer. Nedbrydningsresultater for en del af disse stoffer præsenteres i Holm (1991) og Nielsen et al. (1991). En in-situ tester er tilsat formaldehyd og de organiske stoffer for at belyse den eventuelle ikke-biologiske omsætning af stofferne og in-situ testerens fysisk-kemiske ændring af akviferens miljø gennem forsøget. Alle in-situ testere er tilsat tritium samtidig med teststofferne. Tritium fungerer som tracer, og bruges til at kontrollere for uønsket fortynding af vandet i in-situ testerne.

4.2 Laboratorieforsøg

Under installeringen af in-situ testerne i den nitratreducerende zone og de aerobe zoner blev udtaget sediment og vand til batchforsøg. Sedimentet blev hentet med sandspand fra de dybder, hvor testernes filtre står. Sedimentet blev opbevaret i polyethylen-posen nedsænket i vand fra renpumpningen. Vand fra den nitratreducerende zone blev delvist iltet under opbevaring, transport og udrystning med sediment. Temperaturen under opbevaringen var mellem 5 og 15 °C.

Udfra vand og sediment er fremstillet suspensionsbatche, som vist i figur 7.



Figur 7. Laboratoriebatch med grundvand udrystet med sediment.

2 liter grundvand blev udrystet med 1000 g jord. Ved henstand i 1 minut blev sand og småsten bundfældet, og væskefasen hældt over i den endelige batch.

Batchene blev tilsat MCPP og i visse batche de organiske stoffer vist i appendix 2. De nitratreducerende batche blev tilsat NaNO_3 svarende til ca. 1.2 mg N/l for at sikre, at der var nitrat nok til nitratreduktion fra forsøgets start. Batchene blev gennemboblet med nitrogen for at fjerne ilten. Iltindholdet blev derefter målt, og den sidste ilt fjernet ved tilsætning af natriumsulfit Na_2SO_3 . Iltkoncentrationen blev målt gennem hele forsøgsperioden. En blind-batch blev også etableret. Denne blev tilsat formaldehyd til en slutkoncentration på ca. 0.3 % (vol), og forventes derfor at være uden biologisk aktivitet. I alle nitrat-reducerende batche var konstant overtryk for at forhindre iltindtrængning i batchene.

Batchene blev holdt opblandet ved meget langsom rotation i en lukket kasse. Temperaturen gennem hele forsøget var 10 °C.

Prøveudtagning blev foretaget således: Batchenes rotation stoppes, og det suspenderede stof bundfældes ved stilstand i 2 timer. I batche med MCPP som eneste forureningsstof suges prøven op i en sprøjte og skydes ned i minivials (cylindre med låg) af polyethylen. I batche tilsat MCPP og de 24 stoffer eller toluen etableres overtryk i batchen vha. nitrogen eller atmosfærisk luft. Trykket presser prøven ud gennem en vitonslange og ned i minivials og kolber. Iltprøver udtages ved at etablere overtryk i batchene, hvorefter vandet løber direkte ned i glaskolber til Winkler-analyse.

Navngivningen af batchene vil fremgå af oversigtstabellerne i kapitel 6, resultater.

4.3 Prøvekonservering og analyser

I appendix 3 findes en oversigt over prøvebehandlingen og de udførte analyser. Prøverne er behandlet i overensstemmelse med LtH's forskrifter.

Udover de uorganiske analyser blev udført et afsluttende forsøg, hvor det blev undersøgt, om der var potentiale for nitratreduktion i testerne. Ved optagning af testerne blev udtaget grundvand og sediment til bio-assay. Prøverne blev inkuberet i laboratoriet, og der blev tilsat acetylen. Acetylen blokerer en eventuel denitrifikation, så der dannes lattergas, N_2O . Dannelse af lattergas tolkes som en bekræftelse på, at der er et potentiale for denitrifikation i prøven og dermed også i in-situ testeren ved forsøgets start.

5. Karakterisering af redox-miljøer

5.1 Kriterier

Redoxmiljøerne har navn efter stofskiftmekanismerne hos de mikroorganismer, som lever i miljøerne:

Methanogene (methandannende) zone: Organismerne bruger CO_2 som elektronacceptor, og der dannes CH_4 . Organiske syrer kan omdannes til CO_2 og CH_4 . Det er desværre ikke muligt at måle MCPP i vandet fra denne zone, fordi perkolatets øvrige stof giver støj på HPLC-analysen.

Sulfatreducerende zone: SO_4^{2-} reduceres til H_2S . Denne zone er ikke inkluderet i in-situ forsøget, fordi dens udstrækning ikke var kortlagt ved forsøgenes start.

Jern/mangan-reducerende zoner: Fe^{3+} og Mn^{4+} reduceres til henholdsvis Fe^{2+} og Mn^{2+} .

Nitratreducerende zone: NO_3^- reduceres til NO_2^- og eventuelt videre til N_2O og N_2 (denitrifikation).

I praksis overlapper zonerne hinanden. De kriterier, som er anvendt ved opdeling af miljøerne i redoxzoner, er følgende (samstemmende med Lyngkilde et al. 1991):

Tabel 2. Kriterier for adskillelse af redoxmiljøer.

| Miljø | O_2 mg/l | NO_3^- -N mg/l | Fe^{2+} mg/l | Mn^{2+} mg/l | NO_3^- - reduktion |
|--------------------|----------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Jern-reducerende | <1.0 | <0.2 | >1.5 | <0.2 | - |
| Mangan-reducerende | <1.0 | <0.2 | <1.5 | >0.2 | - |
| Nitratreducerende | <1.0 | - | <1.5 | <0.2 | ja |
| Aerobt | >1.0 | - | <1.5 | <0.2 | - |

I en række tilfælde kan det jernreducerende og det manganreducerende miljø ikke adskilles ud fra de målte parametre. I disse tilfælde betegnes miljøet som Fe/Mn-reducerende.

Der blev testet for sulfat-reducerende forhold ved at lugte til prøverne. Lugt af sulfid viser, at der har været sulfatreduktion i prøven. Detektionsgrænsen ved lugtprøve er lavere end ved analyse på autoanalyser. Det sulfat-reducerende miljø er ikke medtaget i skemaet, idet ingen prøver viste tegn på sulfatreduktion.

5.2 Resultater

Ved installering af in-situ testerne og ved fremstilling af laboratorie-batche kan det forekomme, at redoxmiljøet ændres ved ilt diffusion ind eller ud af systemerne. Miljøet kan ligeledes ændres ved den mikrobielle aktivitet, så mere reducerede forhold opstår. For in-situ testerne er der størst mulighed for ændrede redox-forhold, fordi der sker fysiske og kemiske ændringer som følge af, at in-situ testerne afbryder den vandrette grundvandsstrøm. Både in-situ testernes og batchenes miljø er karakteriseret i flere omgange. De målte parametre er vist i appendices 4-10.

In-situ testere

For in-situ testerne er resultaterne vist i tabel 3.

Tabel 3. In-situ testernes redoxmiljøer. Baseret på kriterierne i tabel 2 og de viste analyseresultater i appendix 5 og 6.

| In-situ tester | Oprindeligt miljø | Miljø efter ren-pumpning | Miljø efter loadning | Miljø dag 120 | Slutmiljø |
|----------------------------------|-------------------|--------------------------|----------------------|----------------|----------------|
| UES, UEM, UVS, BS, IES, IEM, IVS | O ₂ | O ₂ | O ₂ | - | N-red |
| IVM | O ₂ | O ₂ | O ₂ | O ₂ | O ₂ |
| NEM | N-red | N-red | N-red | N/Fe/Mn | N/Fe/Mn |
| NCS | N-red | N-red | N-red | N-red | N-red |
| NVS | N-red | N-red | N-red | N/Fe-red | Fe-red |
| NVM | N-red | Fe-red | N-red | N/Fe-red | Fe-red |
| FES, FVS | Fe-red | Fe/Mn-red | Fe/Mn-red | Fe/Mn-red | Fe/Mn-red |

Hovedtrækket er, at in-situ testernes miljø i løbet af forsøget bliver mere reduceret. I 7 af 8 aerobe testere opbruges ilten, og nitratreducerende forhold opstår. Kun tester IVM er aerob i hele perioden. Også blindtesteren BS bliver anoxisk, hvilket tyder på, at ikke-biologiske forhold er medvirkende til miljøernes skiften.

Tilsvarende opbruges nitraten i 3 af 4 testere, som fra forsøgets start var nitratreducerende, hvorefter der sandsynligvis opstår jern- og mangan-reducerende forhold. Kun tester NCS har nitratreducerende forhold i hele forsøgsperioden.

De to testere i jern/mangan-reducerende miljø fastholdt disse miljøer i hele forsøgsperioden. Dette stemmer fint overens med, at den jern/mangan-reducerende zone ved Vejen har meget stor udstrækning, og at akviferens indhold af Fe^{3+} og Mn^{4+} ikke opbruges let.

Resultatpræsentationen kompliceres af de konstaterede redoxovergange. Nedbrydningsforløbene vil blive præsenteret i grupper inddelt efter startmiljøet i testerne, og de relevante redoxovergange vil blive inddraget i kommentarerne og i de endelige konklusioner om MCPP i miljøerne.

Batche

Batch-miljøerne blev jævnlige karakteriseret efter kriterierne

| | |
|------------|--------------------------------|
| Aerobt: | minimum 1.0 mg O_2 /l |
| Nitratred: | maximum 1.0 mg O_2 /l |

I alle tilfælde lå iltkoncentrationen i de aerobe batche over 5 mg/l (appendix 8). I de nitratreducerende batche målt i alle tilfælde indtil kort før forsøgets afslutning under 1.0 mg/l (appendix 10). De højeste iltkoncentrationer blev målt i starten af forsøgene, fordi det tager tid at fjerne ilt med sulfit. Efter ca. 10 dage var iltkoncentrationen under detektionsgrænsen i alle batche. Mod slutningen af forsøget trænger ilt ind i de nitratreducerende batche, men dette har ingen effekt i det korte tidsrum, idet der ikke er observeret nedbrydning sidst i disse forsøg. Nitratkoncentrationen var gennem hele forsøget over 1.3 mg N/l, hvorfor miljøet i batchene ikke kan være jern- eller mangan-reducerende.

5.3 Øvrig karakterisering

Et omfattende analyseprogram blev gennemført for at karakterisere vandet for både in-situ testere og batche. Resultaterne er vist i appendices 4 og 7 og det væsentligste sammenfattet i appendix 10. De målte værdier for pH, klorid, elektrisk ledningsevne, fosfat, sulfat, kalium (K^+), TOC (total organisk stof), tørstofindhold (batche), ammonium og calcium (Ca^{2+}) vil blive inddraget og kommenteret efter behov i forbindelse med resultatgennemgangen og diskussionen.

6. Nedbrydningsresultater

6.1 Overblik

Nedbrydningsforsøgene omfatter 14 in-situ testere og 26 laboratoriebatche med grundvand under forskellige redoxforhold. Den lidt komplicerede forsøgsplan er valgt, fordi flere spørgsmål skal afklares sideløbende.

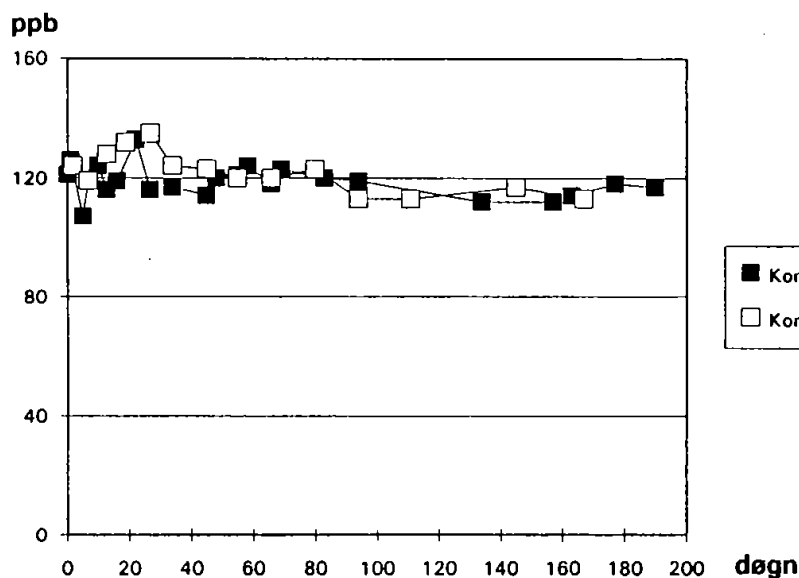
Hovedideen er at afgøre, i hvilke miljøer MCPP kan nedbrydes mikrobielt. Dette har ført til den konsekvente opdeling af forsøgene og den store vægt lagt på karakterisering af forsøgsmiljøerne. Resultaterne i de forskellige redoxmiljøer fremgår af afsnittene i dette kapitel. Præsentationen følger rækkefølgen af redox-zonerne nedstrøms lossepladsen, således at resultaterne fra de mest reducerede miljøer vises først. Dog vises allerførst resultatet af kontrolforsøgene. MCPP's nedbrydelighed i de forskellige redoxmiljøer diskuteres samlet i kapitel 7, diskussionen.

I de aerobe laboratorieforsøg er udført en række manipulationer for at belyse årsagerne til de set koncentrationsforløb for MCPP. Startkoncentrationens betydning for nedbrydningen behandles i afsnit 6.5 og 6.6. I afsnit 6.6 afprøves, om podning med vand fra en aktiv batch sætter nedbrydningen i gang i batche, hvor nedbrydningen er stoppet eller ikke begyndt. I afsnit 7.5 afprøves det, om phosphatindholdet i vandet er begrænsende for nedbrydningen af MCPP i batchene. To batche tilsættes ekstra MCPP midt i forsøget for at se, om nedbrydningen ved gentagen tilsætning forløber hurtigere. Endelig er i aerobt, forurenet miljø målt på batchenes indhold af adsorberbart organisk halogen (AOX) for at belyse, om MCPP omsættes til andre miljøfarlige stoffer (afsnit 6.5). I nitratreducerende miljø er afprøvet, om tilsætning af toluen som letomsætteligt substrat påvirker nedbrydningen af MCPP (afsnit 6.4).

Strukturen i forsøgene i hvert redoxmiljø vil fremgå af tabellerne, der indleder de enkelte underafsnit.

6.2 Kontrolforsøg

For at afprøve, om MCPP udsættes for ikke-biologisk omsætning i forsøgene, blev en in-situ tester og en batch biologisk hæmmet med formaldehyd:



Figur 8. Resultatet af kontrolforsøg. Både tester og batch er biologisk hæmmet med formaldehyd.

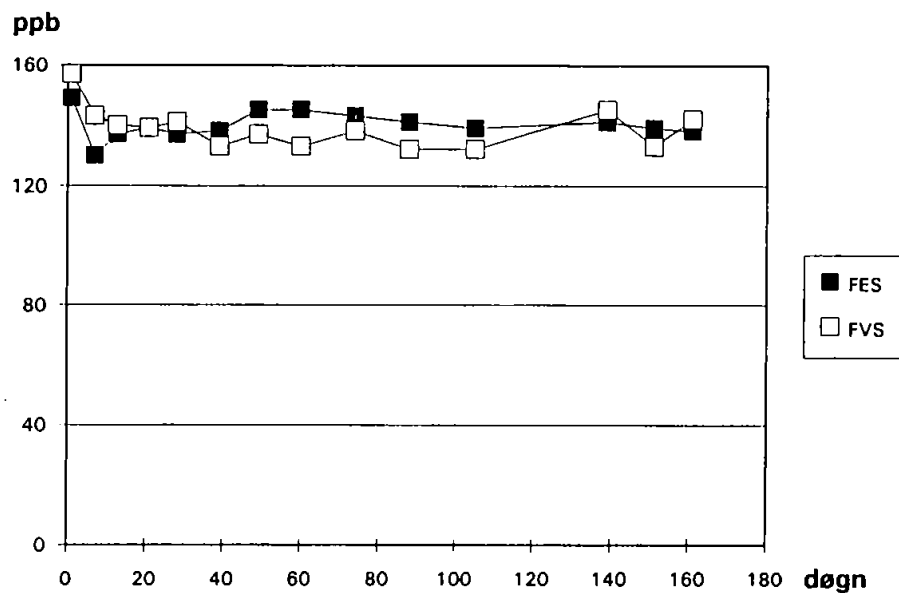
Enkelte prøver kunne ikke måles, idet formaldehyden kan ændre på udseendet af de toppe, som HPLC-analysen giver.

Der er ingen tegn på ikke-biologisk omsætning af MCPP, hverken i in-situ testerne eller batchen. Derfor kan det antages, at et markant faldende koncentrationsforløb i de øvrige forsøg vil være forårsaget af biologisk aktivitet.

Resultatet fra tritium-målingerne er ikke vist, idet disse er meget ensartede og viser, at vandet ikke er blevet fortyndet gennem forsøgsperioden. Dette gælder alle studiets in-situ testere.

6.3 Jern/mangan-reducerende miljø

Forsøgene i jern- og manganreducerende miljø omfatter 2 testere, som begge blev tilsat MCPP og de 24 stoffer. Resultaterne er vist i figur 9.



Figur 9. Resultatet af nedbrydningsforsøg med MCPP i in-situ testere i jern/mangan-reducerende miljø.

Begge in-situ testere viser et meget regelmæssigt koncentrationsforløb, og der er ingen biologisk omsætning af MCPP i dette miljø.

6.4 Nitratreducerende miljø

Forsøgene i nitratreducerende miljø omfatter både in-situ testere og batche:

Tabel 4. Oversigt over nedbrydningsforsøg i nitratreducerende miljø ved Vejen.

| Tester | Stoffer | Batch | Stoffer |
|--------|--------------------------------|------------------|---|
| NVS | MCP,NO ₃ ,24stoffer | - | - |
| NCS | MCP,NO ₃ ,24stoffer | NCS 21 NCS 22 | MCP,NO ₃ MCP,NO ₃ ,24stoffer |
| NEM | MCP,NO ₃ | NEM 23 NEM 24 | MCP,NO ₃ MCP,NO ₃ ,tol,podet |
| NVM | MCP,NO ₃ | NVM 25 NVM 26 | MCP,NO ₃ ,tol. MCP,NO ₃ |

Batch NEM 24 og NVM 25 blev tilsat toluen fra forsøgets start. Dette blev gjort dels for at vise, at der er mikrobiel aktivitet i batchene, og dels for at afprøve, om en stimuleret og forøget biomasse giver omsætning af MCP. NEM 24 blev desuden podet med bakterier, som er selekteret til at nedbryde toluen, og derfor med stor sandsynlighed også vil gøre det i batchen.

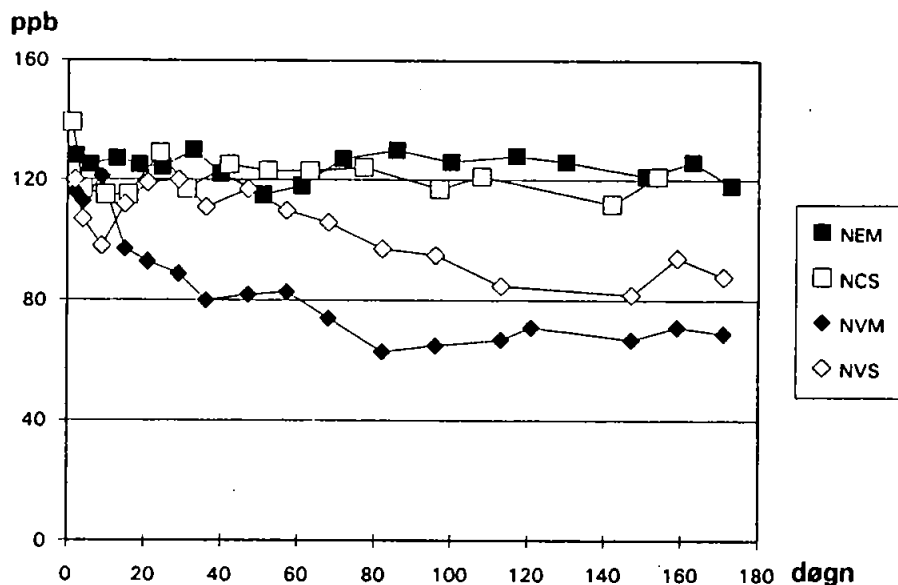
In-situ testere

Resultatet for de 4 in-situ testere vises i figur 10.

Testerne NEM og NCS viser ingen tegn på biologisk omsætning. Kurverne er vandrette og koncentrationen starter og slutter på samme niveau. Nitraten i NEM blev opbrugt hurtigt efter forsøgets start, og derfor er det sandsynligt, at miljøet var jern/manganreducerende i næsten hele forsøget. NCS derimod havde nitratreducerende forhold gennem hele perioden.

For testerne NVM og NVS falder koncentrationerne langsomt gennem forsøget og slutter på henholdsvis 70 og 90 ppb, hvilket er markant lavere end udgangsniveauet 120 ppb. Miljøet i begge testere ændres i løbet af forsøget fra nitratreducerende til jernreducerende forhold (tabel 3). Nitraten opbruges efter 5 og 30 dage i henholdsvis NVM og NVS, hvilket viser, at den konstaterede nedbrydning ikke kan skyldes nitratreduktion. MCP nedbrydes delvist og

meget langsomt, når miljøet skifter fra nitratreducerende til jern/mangan-reducerende forhold. Efter overgangen til jernreducerende forhold går nedbrydningen i stå.

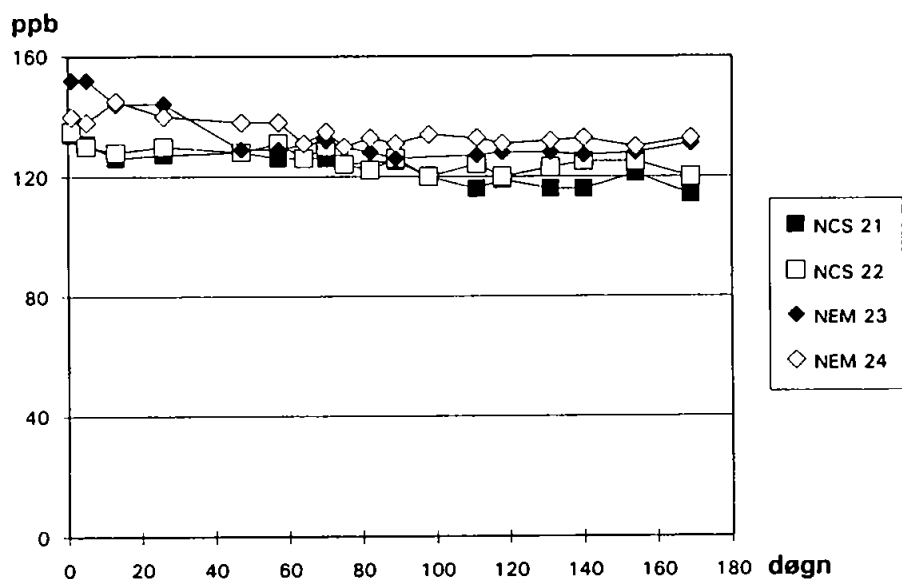


Figur 10. Resultatet af nedbrydningsforsøg med MCPP i in-situ testere i nitratreducerende miljø.

Testerne NCS og NVS blev tilsat foruden MCPP tilsat de 24 forureningsstoffer. Der er ingen tendens til, at de 24 stoffer påvirker nedbrydningen af MCPP. Til gengæld er det kun testerne placeret i fanens vestlige del, som giver nedbrydning af MCPP, hvilket tyder på en lokal variation i nedbrydningspotentialet for MCPP. Denne lokale variation understøttes af, at pH i fanens østlige del er ca. 1.5 enheder højere end i den vestlige (appendix 4), hvilket viser en lokal variation i miljøet.

Batche

Batche med vand og sediment fra de to lokaliteter, hvor in-situ testerne ikke viste omsætning af MCPP, viste heller ingen nedbrydning, se figur 11.

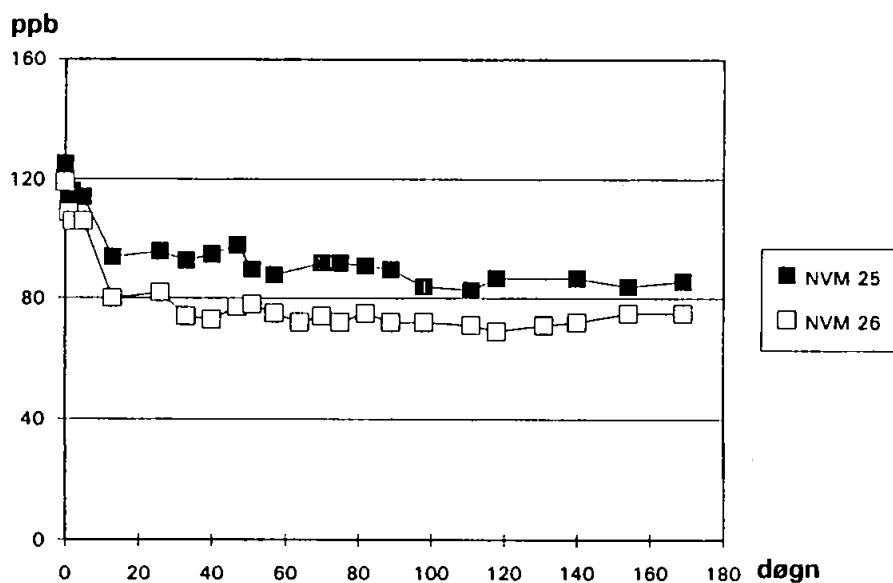


Figur 11. Resultatet af nedbrydningsforsøg i laboratoriet med MCPP i nitratreducerende miljø. Batche NCS 21-22 og NEM 23-24.

Alle 4 batche viser et konstant koncentrationsforløb, altså ingen biologisk nedbrydning. Der er ingen forskel på forløbene i NEM 23 og 24, hvilket viser, at toluen-tilsætningen til NEM 24 ikke påvirker forløbet. Toluene blev nedbrudt i løbet af forsøgets 5 første dage.

Resultatet for de to batche med vand og sediment fra NVM, hvor in-situ testeren viste nedbrydning, er vist i figur 12. Der sker et hurtigt fald i koncentrationen i løbet af de første 2 uger. Efter faldet ligger MCPP-koncentrationen konstant forsøget ud. Da kontrollen ikke viser et tilsvarende fald, er der ikke tale om sorption af MCPP til de fine partikler i batchen, men sandsynligvis biologisk nedbrydning i batchene. I denne periode er målt iltkoncentrationer på op til 0.7 mg/l. Det kan derfor ikke udelukkes, at molekylær ilt er indgået i nedbrydningen, selvom forholdene er karakteriseret som nitratreducerende. Nedbrydningen foregår uden lagfase, og der nedbrydes omkring 30 % af den tilsatte MCPP.

Tilsætning af toluen som letomsætteligt substrat havde ingen effekt på MCPP-omsætningen i batch NVM 25. Toluene blev nedbrudt i løbet af forsøgets 5 første dage.



Figur 12. Resultatet af nedbrydningsforsøg i laboratoriet med MCPP i nitratreducerende miljø. Batche NVM 25-26.

Opsamling, nitratreducerende miljø

Der er fundet delvis nedbrydning af MCPP i testere og tilsvarende batche med vand og sediment fra fanens vestlige del i nitratreducerende miljø. I in-situ testerne sker nedbrydningen meget langsomt, og tilsyneladende først når miljøet skifter fra nitratreducerende til jern/manganreducerende forhold. I batchforsøg foregår nedbrydningen under nitratreducerende forhold. Testere midt i fanen og i fanens østlige del viser ingen tegn på nedbrydning af MCPP. Dette understøttes af batch-forsøg, som heller ingen nedbrydning viser. Det ses nedbrydning af MCPP i forsøg med pH omkring 5, mens forsøg med pH mellem 6 og 8 ikke viser nedbrydning. Tilsætning af toluen som letomsætteligt substrat har ingen effekt.

6.5 Aerobt forurennet miljø

Forsøgene i den aerobe, forurenede zone omfatter både in-situ testere og batche, se tabel 5.

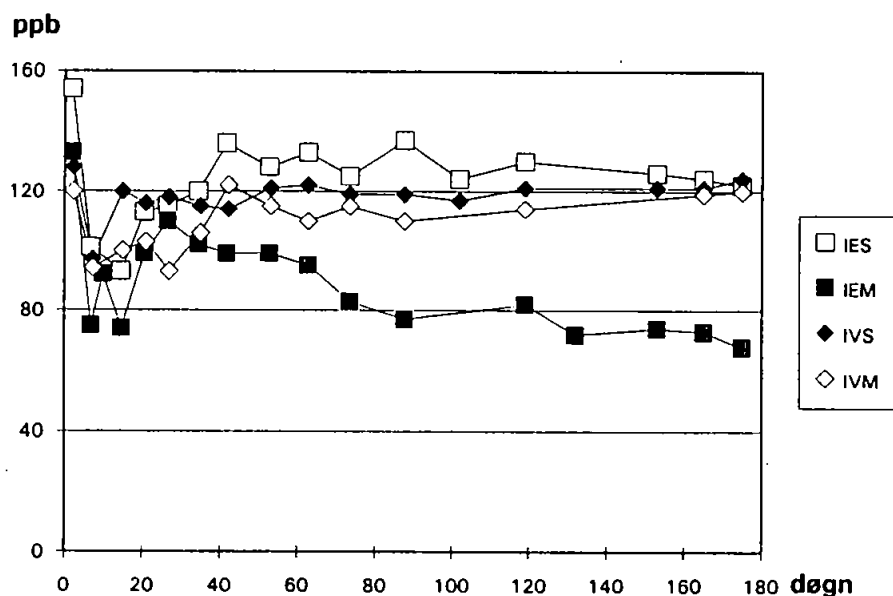
Tabel 5. Oversigt over nedbrydningsforsøg i aerobt forurennet miljø ved Vejen.

| Tester | Stoffer | Batch | Stoffer | Senere manipulation |
|--------|------------------|--|--|---|
| IES | MCPP, 24 stoffer | IES 1 IES 5 | MCPP MCPP, 24 stoffer | P-tilsætning |
| IVS | MCPP, 24 stoffer | IVS 3 IVS 6 | MCPP MCPP, 24 stoffer | gentilsætning |
| IVM | MCPP | IVM 4 | MCPP | P-tilsætning |
| IEM | MCPP | IEM 2 IEM 7 IEM 8 IEM 9 IEM 10 | MCPP 140 ppb MCPP 70 ppb MCPP 140 ppb MCPP 400 ppb MCPP 1400 ppb | gentilsætning P-tilsætning |

Der er i nogle batche udført manipulationer for at belyse årsagerne til det observerede. For at afprøve, om de lave fosfat-koncentrationer er skyld i den begrænsede omsætning af MCPP, er 3 batche opsplittet i hver to halve batche. For hver oprindelig batch er den ene halve tilsat fosfat mens den anden tjener som kontrol. 2 andre batche er tilsat ekstra MCPP midt i forsøget for at belyse, om omsætningen ved gentagen eksponering er forskellig fra omsætningen ved første eksponering.

In-situ testere

Resultatet fra in-situ testerne er vist i figur 13. Alle 4 testere viser et koncentrationsfald i løbet af forsøgets første uger. Herefter stabiliseres koncentrationen i tester IES, IVS og IVM på 120 ppb, der svarer til niveauet i kontroltesteren. Tritiummålingerne viser, at den ustabile periode i forsøgets start ikke skyldes fortynding af det øverste vand i testeren. Den hurtige nedgang i forsøgets start kan heller ikke skyldes sorption, da kontroltesterne ikke viser en nedgang. Forklaringen er en initial, hurtig nedbrydning af MCPP i testernes øverste del. Længere nede i testerne sker ingen nedbrydning, heller ikke i tester IVM, som er aerob i hele forsøget.



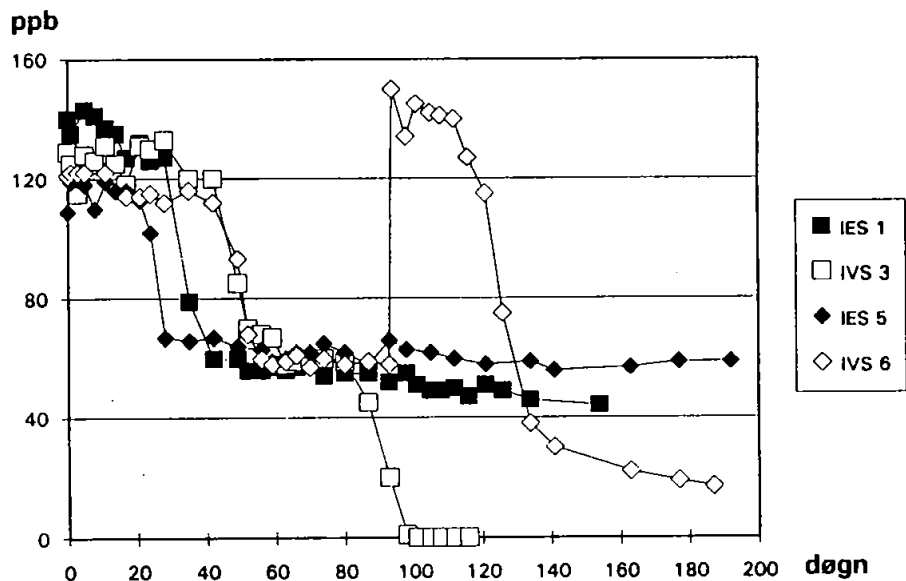
Figur 13. Resultatet af nedbrydningsforsøg med MCPP i in-situ testere i aerobt forurenet miljø.

Koncentrationen i tester IEM falder langsomt til omkring 70 ppb, hvilket er markant lavere end udgangsniveauet i testeren og slutniveauet i de øvrige testere. Derfor er der sandsynligvis biologisk nedbrydning af MCPP i tester IEM. Ilten i IEM opbruges i løbet af forsøget, og nitratreduktion starter omkring dag 100. Dette bevirker, at nedbrydningen af MCPP stopper eller bliver meget langsom. Der er intet fra den kemiske karakterisering, som viser at IEM adskiller sig fra de tre øvrige testere (appendix 4).

In-situ testerne viser altså, at nedbrydningspotentiallet for MCPP varierer fra sted til sted i den aerobe del af forureningsfanen.

Batch-forsøg

Med vand og sediment fra testerne IVS og IES viste 4 batche forløbene i figur 14. Der sker nedbrydning af MCPP i alle 4 batche efter lagfaser på ca. 25 dage for IES-batche og ca. 40 dage for IVS-batche. De to batche IES 5 og IVS 6 tilsat MCPP og de 24 stoffer viser begge en nedbrydning til ca. 50 % af udgangsniveauet. Batch IES 1 har et tilsvarende forløb. Til gengæld bliver MCPP nedbrudt til detektionsgrænsen i batch IVS 3 efter et to-faset forløb, hvor koncentrationen midlertidigt stabiliseres på 50 % af udgangsniveauet. Grunden til dette forløb diskuteres i kapitel 7.

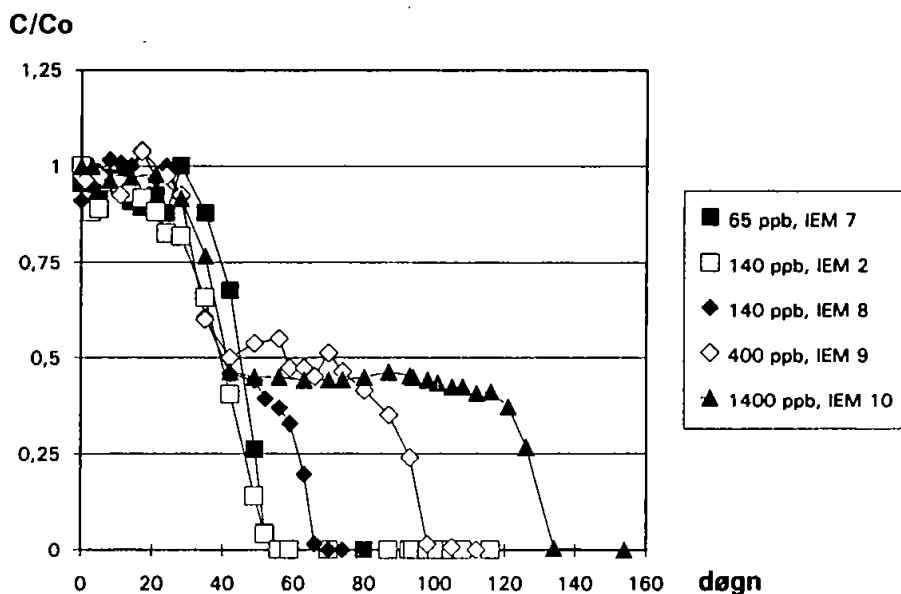


Figur 14. Resultatet af nedbrydningsforsøg i laboratoriet med MCPP i aerobt forurenet miljø. Batch IES 1, IES 5, IVS 3 og IVS 6.

Batch IVS 6 er tilsat ekstra MCPP dag 93, og ca. 25 dage senere går nedbrydningen i gang igen. Ved forsøgets slutning nedbrydes fortsat MCPP, men meget langsomt. Dette forsøg viser, at ophøret i nedbrydningen ikke skyldes mangel på næringssalte. Dette understøttes af forsøgene med phosphattilsætning, som præsenteres senere i dette afsnit.

Batch IVM 4 (vist i appendix 11) viser ca. 50 % nedbrydning af MCPP efter en lagfase på 25 døgn. Efter en stabil periode nedbrydes den sidste MCPP, og dag 160 er koncentrationen under detektionsgrænsen.

Batchene IEM 2,7,8,9,10 blev tilsat MCPP i forskellige koncentrationer. I figur 15 er de relative koncentrationer C/C_0 afbildet som funktion af tiden. Det ses, at MCPP nedbrydes ligesom i in-situ tester IEM, hvor vand og sediment er hentet fra. Lagfasen er den samme for de forskellige koncentrationsniveauer, nemlig ca. 30 dage. Herefter er der forskel på forløbene. Der er en tendens til, at de lave koncentrationer giver anledning til fuldstændig nedbrydning af MCPP, mens koncentrationen for de to højeste niveauer midlertidigt stabiliseres på ca. 50 % af udgangsniveauet. Batche IEM 2 og IEM 8 er behandlet ens. Forskellen i forløbet diskuteres i kapitel 7.



Figur 15. Resultatet af nedbrydningsforsøg i laboratoriet med MCPP i aerobt forurenat miljø. Batch IEM 2,7,8,9,10. Bemærk, at koncentrationerne er normerede.

Test for fosfatbegrænsning af nedbrydningen

For at afprøve, om de delvise nedbrydninger skyldes mangel på næringsstoffet fosfat, er de tre batche IES 1, IVM 4 og IEM 10 opsplittet, og fosfat tilsat de nye batche dag 93, dvs. midt i forsøget. Resultaterne er vist i appendix 12 og 13. Fosfat-tilsætningen havde ingen afgørende effekt på nedbrydningsforløbene i IES 1 og IEM 10, mens det ikke er afklaret, om tilsætningen havde effekt i IVM 4. Dette forsøg slutter samtidig med en begyndende nedbrydning af den resterende MCPP. Det kan konkluderes, at der ikke er tale om P-begrænsning af omsætningen i de to førstnævnte batche.

Gentagen eksponering til MCPP

Batch IVM 2 er efter den fuldstændige omsætning af MCPP tilsat mere MCPP til samme udgangskoncentration (appendix 14). Denne anden eksponering giver en væsentlige hurtigere nedbrydning af MCPP. Omsætningen går straks igang, og i løbet af 7 dage er al MCPP nedbrudt. Forsøget i batch IVS 6 (figur 14) viste en længere lagfase efter gentilsætningen, men stadig kortere end lagfasen i forsøgets start. Mikroorganismerne er altså blevet adapteret til MCPP via den første eksponering.

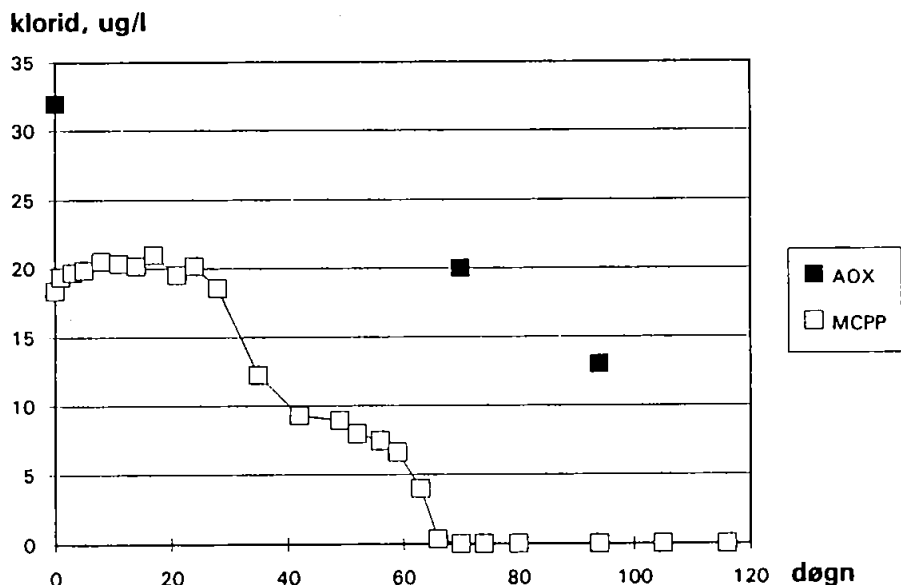
Mellemprodukter og AOX

Det er meget vigtigt i miljømæssig sammenhæng at vide, hvad MCPP omsættes til, fordi eventuelle unedbrydelige mellemprodukter kan være problematiske for miljøet. Derfor blev vandets indhold af adsorberbart organisk halogen (AOX) bestemt før og efter nedbrydningen indtraf. AOX-målingerne blev udført på Vandkvalitetsinstituttet (VKI).

Tabel 6. Resultater af AOX-målinger i aerobe batchforsøg. Alle enheder er $\mu\text{g Cl/l}$.

| Batch | AOX start | AOX dag 70 | AOX fjernet | MCPP fjernet | AOX dag 93 |
|-------|-----------|---------------|----------------|-----------------|---------------|
| IES 1 | 29 | 17 | 12 | 14 | ikke målt |
| IEM 2 | 31 | 13 | 18 | 23 | ikke målt |
| IVS 3 | 65 | 56 | 9 | 12 | ikke målt |
| IVM 4 | 46 | 36 | 9 | 13 | ikke målt |
| IEM 7 | 21 | 12 | 9 | 10 | ikke målt |
| IEM 8 | 32 | 20 | 12 | 21 | 13 |

Tallene fra de batche, hvor MCPP-omsætningen dag 70 var i ro, stemmer fint overens. Der er en tendens til, at AOX-faldet er lavere end faldet i MCPP, hvilket kan tolkes som en ganske lille ophobning af produkter dannet ved nedbrydning af MCPP. Denne konklusion er ikke sikker, idet der er usikkerhed på AOX-målinger og MCPP-målinger som gør, at en forskel på 1-5 $\mu\text{g Cl/l}$ ikke er signifikant. For at afprøve, om der bliver dannet mellemprodukter, som hører til AOX-stofferne, blev IEM 8 udvalgt til en ekstra måling. I denne batch var MCPP-koncentrationen dag 70 lige netop faldet til detektionsgrænsen. Hvis mellemprodukterne omsættes under og efter MCPP-omdannelsen, vil koncentrationen af eventuelle mellemprodukter være højere under og kort efter MCPP-omsætningen. Her er MCPP og AOX omregnet til Cl^- , således at MCPP-koncentrationen direkte kan sammenlignes med AOX-koncentrationen, se figur 16.



Figur 16. Koncentrationsforløb for MCPP og AOX i laboratorie-batch IEM 8. Enheden er $\mu\text{g Cl/l}$.

På dag 70 svarer faldet i AOX til omsætning af $12 \mu\text{g Cl/l}$, mens der er omsat $21 \mu\text{g Cl/l}$ i form af MCPP. De resterende ca. $9 \mu\text{g Cl/l}$ er sandsynligvis mellemprodukter dannet ved omsætning af MCPP. I de næste 20 døgn omdannes yderligere $8 \mu\text{g Cl/l}$, så det totale fald i MCPP og AOX over de 93 døgn kun afviger med $1 \mu\text{g Cl/l}$, altså mindre end usikkerheden på målingerne. Det kan derfor konkluderes, at MCPP-nedbrydningen i laboratoriebatchene medfører et tilsvarende fald i grundvandets indhold af adsorberbart organisk halogen, AOX. En del af den oprindelige AOX, som ikke skyldes MCPP-tilsætning til batchene, kan være omdannet. I dette tilfælde svarer denne omdannelse til en ophobning af mellemprodukter fra MCPP-nedbrydningen.

Opsamling, aerobt forurennet miljø

MCPP er vist aerobt nedbrydeligt i grundvand fra den aerobe, forurenede del af fanen ved Vejen Losseplads. Nedbrydningen forløber villigst i laboratoriebatchene, mens der kun er set vedvarende og delvis nedbrydning i en enkelt in-situ tester. I laboratoriebatche er MCPP nedbrudt til detektionsgrænsen i næsten alle batche. I flere batche stabiliseres MCPP-koncentrationen efter nedbrydning af cirka halvdelen af den tilsatte mængde. MCPP bliver nedbrudt lettest i forsøgene med vand og sediment fra tester IEM. Dette tyder på, at den lokale population af mikroorganismer er forskellig fra sted til sted på tværs af forureningsfanen. Der er kun fundet fuldstændig omsætning af MCPP i forsøg,

hvor de 24 stoffer ikke er tilsat. Gentagen tilsætning af MCPP viser, at mikroorganismene anden gang er adapterede og væsentligt hurtigere omsætter MCPP. Ved forsøg er det afvist, at der kan være tale om fosfat-begrænsning af omsætningen. Et forsøg viser, at den omsatte MCPP kortvarigt ophobes som adsorberbart organisk halogen (AOX), men at nedbrydningen af MCPP fører til et tilsvarende fald i grundvandets AOX-indhold.

6.6 Aerobt uforurennet miljø

Forsøgene i aerobt uforurennet miljø omfatter 3 in-situ testere og 9 batche, se tabel 7.

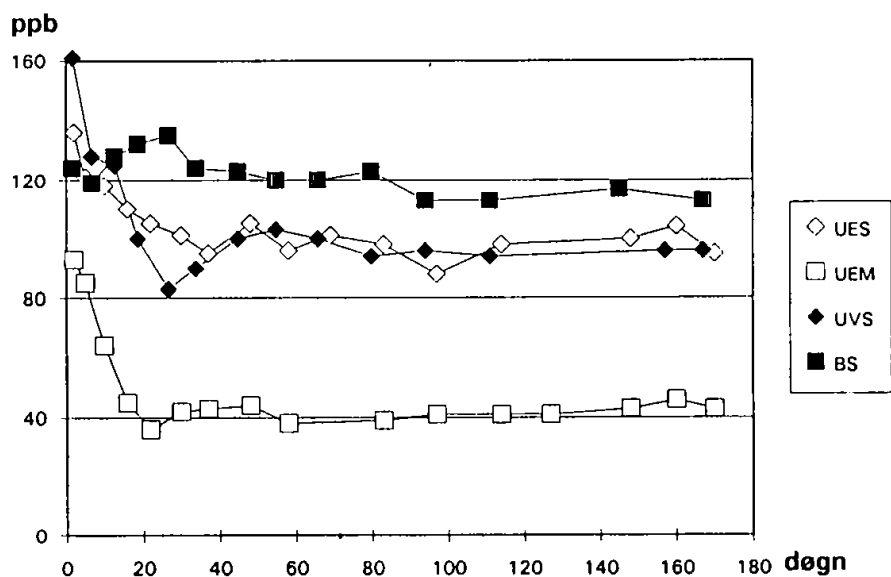
Tabel 7. Oversigt over nedbrydningsforsøg i aerobt uforurennet miljø ved Vejen.

| Tester | Stoffer | Batch | Stoffer | Manipulation |
|--------|------------------|--|--|----------------|
| UES | MCPP, 24 stoffer | UES 12 UES 15 | MCPP MCPP, 24 stoffer | |
| UVS | MCPP, 24 stoffer | UVS 14 UVS 16 | MCPP MCPP, 24 stoffer | |
| UEM | MCPP | UEM 13 UEM 17 UEM 18 UEM 19 UEM 20 | MCPP 140 ppb MCPP 70 ppb MCPP 140 ppb MCPP 400 ppb MCPP 1400 ppb | podet podet |

Sent i forsøget blev batch UEM 17 og UEM 19 opsplittet og de nye batche podet med vand fra UEM 18, som på dette tidspunkt havde omsætning af MCPP.

In-situ testere

Resultaterne fra de 3 in-situ testere er vist sammen med kontrol-testeren (BS), som ligeledes står placeret i den uforurenede zone, se figur 17.



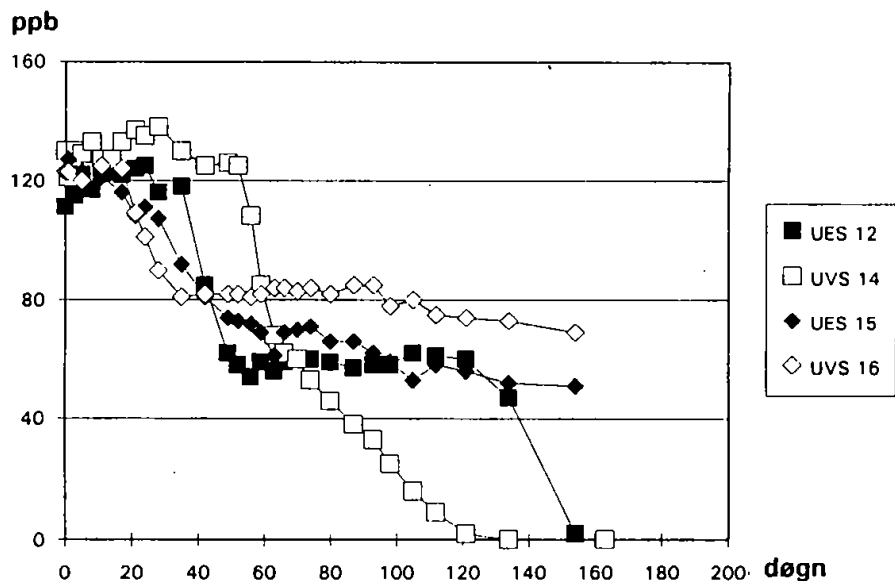
Figur 17. Resultatet fra nedbrydningsforsøg i in-situ testere med MCPP i aerobt uforurennet miljø.

Alle 3 testere viser en hurtig, delvis nedbrydning af MCPP i løbet af den første måned, hvorefter koncentrationerne stabiliseres. Tester UEM viser den tydeligste nedbrydning efterfulgt af en stabilisering på omkring 50 % af udgangsniveauet. Ilten blev opbrugt i alle 3 testere i løbet af forsøget. Dette kan være grunden til, at nedbrydningen går i stå. Der synes ikke at foregå nedbrydning under nitratreducerende forhold i forsøgets sidste fase.

Batch-forsøg

Mønstret fra det forurenede, aerobe miljø kan genfindes i resultaterne fra det uforurenede miljø. Batche med vand og sediment fra UES og UVS blev fremstillet med og uden de 24 stoffer, se figur 18.

De to batche tilsat de 24 stoffer (UES 15 og UVS 16) viser en delvis nedbrydning af MCPP efter en lagfase på omkring 25 dage. Nedbrydningen foregår langsommere end set i det forurenede miljø. Efter nedbrydning til mellem 50 og 70 % af udgangskoncentrationen går nedbrydningen i stå eller bliver meget langsom (UVS 16). Batch UVS 14, som kun blev tilsat MCPP, viser en langsom, men fuldstændig nedbrydning af MCPP. Lagfasen er 55 dage, hvilket er længere end set for de øvrige batche.



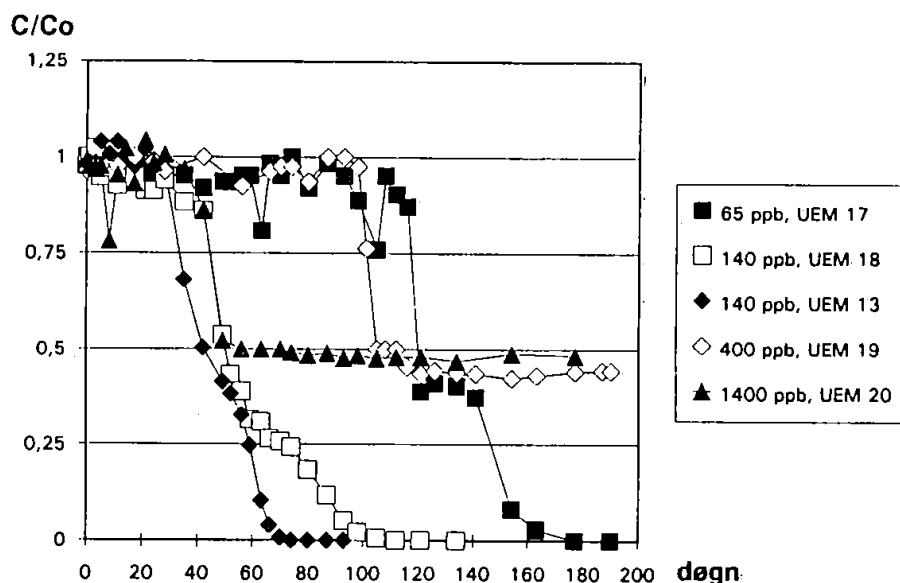
Figur 18. Resultaterne fra nedbrydningsforsøg i laboratoriet med MCPP i aerobt uforurenet miljø. Batch UES 12, 15 og UVS 14, 16.

Batch UES 12 uden de 24 stoffer viser en lidt længere lagfase end batchen med, men til gengæld en hurtigere omsætning. Herefter ligger koncentrationen stabilt på ca. 50 % af udgangsniveauet i 70 døgn. Sent i forsøget nedbrydes også de sidste 60 ppb MCPP.

Batche med vand og sediment fra tester UEM, der viste den største nedbrydning, blev fremstillet med MCPP i varierende koncentrationer. I figur 19 er de normerede koncentrationer afbildet.

Batchene med 400 og 1400 ppb som udgangskoncentrationer viser 50 % nedbrydning efter lagfaser på henholdsvis 100 og 40 dage. Herefter er koncentrationerne konstant forsøget ud. Batchen med 65 ppb viser nedbrydning efter en lagfase på 115 døgn. Nedbrydningen stopper midlertidigt på 50 % af udgangsniveauet, men forløber til detektionsgrænsen. De to batche med samme koncentrationer som in-situ testerne viser en fuldstændig, men lidt langsom nedbrydning af MCPP efter lagfaser på 25-40 dage.

Der er igen en tendens til, at de højeste koncentrationer kræver længere tid for at blive nedbrudt fuldstændig.



Figur 19. Resultatet fra nedbrydningsforsøg i laboratoriet med MCPP i aerobt uforurennet miljø. Batch UEM 13, 17, 18, 19, 20. Bemærk, at koncentrationerne er normerede.

For at undersøge, om det er forskelle i de mikrobielle populationer i batchene, der giver de forskellige forløb, blev batch UEM 17 og UEM 19 podet med vand fra UEM 18.

Podningsforsøg

Resultaterne er vist i appendix 15. Podningen viser ingen effekt på batch UEM 19, men giver tidligere nedbrydning i batch UEM 17. Resultatet for batch UEM 17 er dog i begge tilfælde, at al MCPP bliver nedbrudt inden dag 180. På denne baggrund kan det ikke konkluderes, om det er forskelle i den mikrobielle population fra forsøgsstarten, som er skyld i forskellige nedbrydningsforløb.

Opsamling, aerob uforurennet zone

MCPP er fundet nedbrudt både i in-situ testere og i laboratorie-batche udført med grundvand og sediment fra det uforurenede, aerobe miljø i nærheden af Vejen Losseplads. I in-situ testere er fundet en delvis nedbrydning af MCPP

til mellem 50 og 70 % af udgangsniveauet. Ilten opbruges i testerne, og der sker ingen nedbrydning af MCPP under nitratreducerende forhold, selvom der er rigelig nitrat tilstede. I batch-forsøg er set både fuldstændig og halvvejs nedbrydning af MCPP. I ingen af de 2 batche tilsat de 24 stoffer er fundet fuldstændig nedbrydning. Podning af batche, hvor omsætningen ikke gik igang eller var stoppet, havde ingen afgørende effekt.

7. Diskussion

I dette kapitel diskuteres resultaterne og sammenholdes med den eksisterende viden. En række af de opnåede resultater er så klare, at de ikke vil blive diskuteret her, men nævnt i kapitel 8, konklusionen. Diskussionen i dette kapitel opdeles i temaer:

Nedbrydningsforsøgets metoder

In-situ testere og laboratoriebatche synes i dette studium at være velegnede redskaber til at belyse specifikke organiske stoffers nedbrydningspotentialer i grundvandsmiljøer. Det er ikke muligt at udføre nedbrydningsforsøg i fuldstændigt uberørte miljøer. Med de kendte teknikker påvirkes det oprindelige miljø, og resultaterne skal derfor altid fortolkes kritisk. In situ testerne medfører minimal forstyrrelse af miljøet. I kapitel 5 er det dog vist, at med den nuværende udgave af testeren kan redoxmiljøet ændres i løbet af forsøgsperioden. I suspensionsbatchene er forholdene velkontrolleret, og der er mulighed for uddybende studier af fænomener, som konstateres undervejs. Ved etablering af suspensionsbatche skal sediment og grundvand transporteres fra akviferen til laboratoriet. Det kan ikke helt udelukkes, at dette kan påvirke mikroorganismene og deres livsbetingelser. Derfor kan man få lagfaser, hvor mikroorganismene vænner sig til de ændrede forhold. Et negativt nedbrydningsresultat kan derfor ikke tolkes som et endegyldigt bevis på, at det aktuelle stof er unedbrydeligt i det oprindelige miljø. Nedbrydes stoffet ikke, er det enten unedbrydeligt i miljøet, eller nedbrydningspotentialet er svagt og sårbart overfor små forandringer i det oprindelige miljø. Positive nedbrydningsresultater viser derimod, at potentialet er tilstede. Nedbrydningsstudierne er altså bedst egnede til at dokumentere, at et stof *kan* nedbrydes i et miljø. På denne baggrund er in-situ testere og laboratoriebatche i øjeblikket de mest velegnede teknikker til måling af nedbrydningspotentialer: In-situ testerne medfører meget lille forstyrrelse i grundvandsmiljøet, batchene giver mulighed for velkontrollerede, uddybende studier.

MCCP's nedbrydelighed i redoxmiljøerne

Det er velkendt, at nedbrydningsmekanismer og mellemprodukter kan være forskellige ved nedbrydning af organiske stoffer i forskellige redoxmiljøer. Mikroorganismernes stofskifte er forskelligt opbygget afhængigt af de tilgængelige elektronacceptorer, hvorfor det er nærliggende at antage, at der også er forskel på hvilke stoffer, mikroorganismene kan omsætte i de forskellige miljøer. Hvis redoxmiljøet ændres, vil nedbrydningspotentialet for specifikke organiske stoffer også ændres.

I tilfælde, hvor de samme mikroorganismer ikke kan benytte flere forskellige elektronacceptorer til de samme stofskiftereaktioner, vil processerne bremses, når redoxmiljøet skifter. Derefter vil andre mikroorganismer, som kan leve under de nye betingelser, vokse op. Disses evne til at nedbryde f.eks. MCPP kan være vidt forskellig fra de oprindelige mikroorganismer.

I dette studium er MCPP fundet fuldstændig nedbrydelig under aerobe forhold i laboratoriet. I felten stopper den aerobe nedbrydning tilsyneladende, når ilten opbruges og nitratreducerende forhold opstår.

I laboratoriet er konstateret en svag nedbrydning under nitratreducerende forhold. I flere feltforsøg, hvor nitratreducerende forhold er opstået, er der til gengæld ikke set omsætning af MCPP, hvilket er fint i overensstemmelse med laboratorieforsøgene.

Ved overgangen fra nitratreducerende miljø til jern/manganreducerende miljø er i to testere fundet en svag, langsom nedbrydning af MCPP. Dette forklares med, at de samme mikroorganismer kan benytte nitrat og jern/mangan som elektronacceptorer, eller at nye mikroorganismer vokser op og begynder MCPP-nedbrydningen.

I forsøg med konstant jern/manganreducerende miljø ses ingen nedbrydning, hvilket kunne tyde på, at nedbrydningen konstateret ved skift fra nitratreducerende miljø til jern/manganreducerende miljø udføres af bakterier, som overlever skiftet og kan eksistere i begge miljøer.

Kortlægningen af MCPP's udbredelse i forureningsfanen antyder, at MCPP kan nedbrydes under anoxiske forhold. Denne antydning forstærkes af, at der i enkelte nedbrydningsforsøg under nitratreducerende forhold i overgangen til jern/manganreducerende forhold ses en nedbrydning af MCPP. Men forsøgene tyder på, at den anoxiske nedbrydning af MCPP er meget langsom, stærkt afhængig af miljøernes skiften og at potentialet for anoxisk nedbrydning af MCPP ikke er tilstede overalt i de pågældende miljøer.

Mikroorganismene, som foretager den anoxiske nedbrydning synes at være sjældne eller at have meget snævre livsbetingelser.

Den meget begrænsede nedbrydning under anaerobe og anoxiske forhold understøttes af litteraturen. Hidtil er det udelukkende lykkedes at få MCPP nedbrudt under aerobe forhold.

Alt dette viser, at en eventuel stimuleret anoxisk nedbrydning vil være yderst vanskelig og meget svært kontrollabel med den nuværende viden om redoxmiljøernes dannelse, udstrækning og dynamik.

Forklaring på trinvis nedbrydning af MCPP

Det er i de aerobe forsøg i adskillige tilfælde fundet, at omsætningen af MCPP går i stå, når ca. 50 % af den tilsatte MCPP er nedbrudt. I andre forsøg stabiliseres koncentrationen i en periode på halvdelen af udgangsniveauet, hvorefter nedbrydningen forløber til ende (se f.eks. appendix 11).

Det er ved forsøg afvist, at opbrug af næringssalte kan være årsagen. Desuden er det karakteristiske forløb set i forsøg med startkoncentrationer fra 65 til 1400 µg MCPP/l. Da den anvendte MCPP er en rasemisk blanding med 50 % af hver af de to stereoisomerer, er følgende teori nærliggende:

De mikrobielle ændringer, som gør bakterierne i stand til at nedbryde MCPP kan være forskellige fra forsøg til forsøg. Hvis adaptationen skyldes mutationer i enkelte bakteriers arveanlæg kan forskellige mutationer føre til dannelse af lidt forskellige enzymer. Nogle mutationer giver enzymer, som kan binde begge stereoisomerer, mens andre giver et enzym, som kun kan binde den ene isomer. Sidstnævnte er da skyld i, at nogle forsøg kun viser 50 % nedbrydning, nemlig en nedbrydning af enten (+)-isomeren eller (-)-isomeren.

En lidt anden teori er, at der skal flere forskellige mikroorganismer til nedbrydningen af MCPP: Antages det, at adapterede bakterier kun kan nedbryde den ene isomer, kræves andre bakterier til at forestå omdannelsen af den uomsættelige isomer til den omsættelige. Hvis den stamme, som er i stand til at få den uomsættelige isomer til at "flippe" over til den omsættelige ikke findes i et forsøg, vil nedbrydningen gå i stå efter omsætning af halvdelen af den tilsatte MCPP. Forsøg med en pause i MCPP-nedbrydningen omkring de 50 %, men derefter nedbrydning til detektionsgrænsen, forklares med adaptation af "flip"-bakterierne, så de bliver i stand til at omdanne den uomsættelige isomer. Kilpi (1980) fandt ved forsøg med jordbakterier, at mindst 2 stammer var nødvendig for nedbrydningen af MCPP, hvilket støtter denne sidste teori.

Disse teorier er ikke direkte afprøvet i dette studium, men de bemærkelsesværdige resultater støtter dem.

Mellemprodukter i MCPP-nedbrydningen

Det er afgørende i miljøsammenhæng at vide, om MCPP-nedbrydningen forløber fuldstændig til CO₂, eller om andre stoffer med uheldige egenskaber dannes. Forsøgene viser, at hvor MCPP nedbrydes, falder batchenes indhold af adsorberbart organisk halogen (AOX). Der er tegn på en midlertidig

ophobning af AOX, men efter få uger er faldet i AOX og MCPP ens. Dette tyder på, at MCPP under aerobe forhold ikke omsættes til andre blivende AOX-forbindelser.

MCPP som miljøproblem

Litteraturen og de opnåede resultater i denne rapport viser, at en forurening med MCPP i anoxisk miljø udgør et væsentligt problem. Den naturlige nedbrydning af MCPP i anoxisk miljø er meget lille, nedbrydningspotentialer er ujævnt fordelt og en eventuel nedbrydning forventes at være meget følsom overfor ændringer i redoxmiljøet. Derfor vil at udslip af MCPP til en anoxisk akvifer være meget alvorligt, og det er sandsynligt, at MCPP vil kunne bestå i akviferen længe og transporteres over store afstande.

Et udslip til en aerob akvifer synes at være mindre alvorligt, men vil muligvis stadig være problematisk. MCPP er vist nedbrydelig under aerobe forhold i både jord og grundvand. Dette studium viser, at også den aerobe nedbrydning forløber vanskeligt. I laboratoriet er set lagfaser på mellem 25 og 120 døgn, og nedbrydningen har tendens til at gå i stå efter nedbrydning af den ene stereo-isomer. Feltforsøget viser, at den aerobe nedbrydning ikke kan forventes at foregå allevegne, og at mikroorganismerne er meget følsomme overfor forstyrrelser i miljøet.

Alt dette leder til, at MCPP stadig bør betragtes som problemstof i alle redoxmiljøerne.

8. Konklusion.

MCPPP's skæbne i forureningsfanen ved Vejen losseplads er undersøgt i dette studium. De vigtigste resultater af studierne skal ridses op her.

Måling på prøver hentet op fra forureningsfanen viser, at MCPPP ikke når ud i den aerobe zone nedstrøms lossepladsen, og muligvis heller ikke ud i den nitratreducerende zone. Prøverne viser tegn på anoxisk nedbrydning af MCPPP, men konklusionen er ikke sikker, idet en række forbehold skal tages.

Nedbrydningsstudierne viser tegn på, at der er et potentiale for anoxisk nedbrydning af MCPPP. Men potentialet synes lille, og det er meget ujævnt fordelt i forureningsfanen. Nedbrydningen i anoxisk miljø synes at være følsom overfor ændringer i redoxmiljøet.

MCPPP er vist fuldstændig nedbrydelig i laboratorieforsøg med aerobt grundvand og sediment både fra forureningsfanen og fra det uforurenede aerobe miljø. Laboratorieforsøgene viser lagfaser fra 25 til 120 døgn, og tendens til trinvis eller kun halv nedbrydning af den tilsatte MCPPP. Disse nedbrydningsforløb forklares ved, at nedbrydningmekanismerne for de to stereokemiske isomerer af MCPPP er forskellige. Det er vist, at der ikke er tale om næringssaltbegrænsning med phosphat eller nitrat. Efter gentagen tilsætning af MCPPP nedbrydes denne væsentligt hurtigere. I feltforsøg med in-situ testere er fundet nedbrydning af MCPPP under aerobe forhold. Nedbrydningen ophører, når ilten i vandet opbruges.

Det udførte studium viser, at MCPPP stadig skal betragtes som et problemstof, og at der er stor risiko for forurening af drikkevand, specielt hvor MCPPP slipper ud i anoxisk miljø.

Referencer

- Agertved, J.; Rügge, K. (1991):** Biotransformation of the herbicides MCPP and atrazine under natural aquifer conditions. M.Sc. thesis. Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby.
- Alexander, M.; Aleem, M.I.H. (1961):** Effect of chemical structure on microbial decomposition of aromatic herbicides. *Agricultural and Food Chemistry*, **9**, (1), 44-47.
- Amrein, J. (1982):** Einfluss von Pestizidkombinationen auf die Abbaukinetik von Mecoprop und auf Mikroorganismen im Boden. Dissertation. Institut für Phytodizin, Universität Hohenheim, Stuttgart, BRD.
- Battersby, N.S.; Wilson, V. (1989):** Survey of the anaerobic biodegradation potential of organic chemicals in digesting sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, **55**, 433-439.
- Brüggeman, R.; Trapp, S. (1989):** Schadstoffausbreitung im Rhein. I: Sensitivitätsstudien und Konzentrationsabschätzungen zum Herbizid Mecoprop. *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen*, **33**, (1), 24-26.
- Buisson, R.S.K.; Kirk, P.W.W.; Lester, J.N.; Campbell, J.A. (1986):** Behaviour of selected chlorinated organic micropollutants during batch anaerobic digestion. *Water Pollution Control*, **85**, 387-394.
- Burger, K.; MacRae, I.C.; Alexander, M. (1962):** Decomposition of phenoxyalkyl carboxylic acids. *Soil Science Society of America. Proceedings*, **26**, 243-246.
- DLG (1991):** Planteværnshåndbogen. Dansk Landbrugs Grovvarerelskab, København.
- Hill, N.P.; McIntyre, A.E.; Perry, R.; Lester, J.N. (1986):** Behaviour of chlorophenoxy herbicides during the activated sludge treatment of municipal waste water. *Water Research*, **20**, 45-52.
- Holm, P.E. (1991):** Nedbrydning af specifikke organiske stoffer i grundvand. Undersøgelser udført in-situ og i laboratoriet. Eksamensprojekt. Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby.
- Hurle, K.; Kibler, E.; Amrein, J.; Kemmer, A. (1986):** Auswirkungen von Pflanzenschutzmittel-Kombinationen bzw. Spritzfolgen in Winterweizen auf die Abbaukinetik der Herbizide Chlortoluron und Mecoprop sowie auf Mikroorganismen im Boden, pp. 274-288 in: Fehrmann, H. et al. (eds.): Herbizide II. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, BRD.

Karns, J.S. (1990): Molecular genetics of pesticide degradation by soil bacteria. *ACS Symposium Series*, **426**, 141-152.

Karunen, P.; Heinonen, S.; Lyli, O. (1978): Persistence of mecoprop in northern and southwestern Finland. *Annales Universitatis Turkuensis. Ser. A. II. Biologica - Geographica - Geologica*, **60**, 25-30.

Kilpi, S. (1980): Degradation of some phenoxy acid herbicides by mixed cultures of bacteria isolated from soil treated with 2-(2-methyl-4-chloro)phenoxypropionic acid. *Microbial Ecology*, **6**, 261-270.

Kjeldsen, P. (1991): Undersøgelser ved Vejen Losseplads: Perkolatudsivning. Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby. (Lossepladsprojektet, Rapport P3).

Klint, M.; Arvin, E.; Jensen, B.; Snyders, A. (1990): Biodegradation of the pesticides atrazine and MCPP in aquifers. Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby.

Koefoed, A.; Jensen, N.K. (1990): Mikrobiel nedbrydning af MCPP i grundvand. Eksamensprojekt. Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby.

Lappin, H.M.; Greaves, M.P.; Slater, J.H. (1985): Degradation of the herbicide mecoprop [2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)propionic acid] by a synergistic microbial community. *Applied and Environmental Microbiology*, **49**, 429-433.

Lappin-Scott, H.M.; Greaves, M.P.; Slater, J.G. (1986): Degradation of the herbicide mecoprop by a microbial community. In: Jensen, V., Kjøller, A. & Sørensen, L.H. (eds.): Microbial communities in soil. FEMS Symposium, Vol. 33, 1985. Elsevier, London.

Lindholm, L.; Backström, V.; Kilpi, S. (1982): Degradation of mecoprop in soil. *Acta Agriculturae Scandinavica*, **32**, 429-432.

Lyngkilde, J.; Christensen, T.H.; Skov, B.; Foverskov, A. (1991): Redoxzones downgradient of a landfill and implications for biodegradation of organic compounds. In situ and on-site bioreclamation, International Symposium, San Diego, Calif., 19-21 March, 1991.

Miljøstyrelsen (1990): Pesticiders spredning, forekomst og effekter i miljøet. Litteraturstudier om phenoxysyrer og hexachlorcyclohexan. (Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 7/1990).

Moorman, T.B. (1990): Adaptation of microorganisms in subsurface environments. *ACS Symposium Series*, **426**, 167-180.

Nielsen, P.H.; Holm, P.E.; Skov, B.; Heron, G. (1991): Undersøgelser ved Vejen Losseplads: In situ måling af nedbrydningspotentialer i grundvandszonen. Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby. Lossepladsprojektet, Rapport R2-1.

Oh, K.-H.; Tuovinen, O.H. (1989): Microbiological degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)propionic acid from hazardous solid waste material. *Abstracts of the Annual Meeting of the American Society for Microbiology*, 89, 335.

Oh, K.-H.; Tuovinen, O.H. (1990): Bacterial degradation of the phenoxyherbicides 2,4-D and MCPP in batch and continuous-flow column reactors. *Abstracts of the Annual Meeting of the American Society for Microbiology*, 90, 308.

Smith, A.E. (1985): Identification of 4-chloro-2-methylphenol as a soil degradation product of ring-labelled [^{14}C]mecoprop. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 34, 656-660.

Smith, A.E. (1989): Degradation, fate, and persistence of phenoxyalkanoic acid herbicides in soil. *Reviews of Weed Science*, 4, 1-24.

Smith, A.E.; Hayden, B.J. (1981): Relative persistence of MCPA, MCPB and mecoprop in Saskatchewan soils, and the identification of MCPA in MCPB-treated soils. *Weed Research*, 21, 179-183.

Torstensson, L. (1978): Effects of phenoxyacetic acid herbicides on soil organisms. *Ecological Bulletins*, 27, 263-264.

Østfeldt, P.; Schultz, B. (1991): Undersøgelser ved Vejen Losseplads: Organisk grundvandskvalitet og analyseudvikling. Vandkvalitetsinstituttet, Hørsholm. Lossepladsprojektet, Rapport P1.

Appendix-oversigt.

1. Gennemgang af de målte MCP-PP-koncentrationer i forureningsfanens redoxmiljøer.
2. De 24 typiske forureningsstoffer, som indgår i enkelte in-situ forsøg og laboratorie-batche.
3. Prøvekonservering og analyser.
4. Karakterisering af miljø i in-situ testere.
5. Redoxparametre til karakterisering af in-situ testermiljøer. Ilt og nitrogen-forbindelser.
6. Redoxparametre til karakterisering af in-situ testermiljøer. Metaller og methan.
7. Karakterisering af miljø i laboratorie-batche.
8. Redoxparametre til karakterisering af batch-miljøer.
9. Iltmålinger i batche med nitratreducerende forhold.
10. Opsummeringsskema til karakterisering af forsøgs-miljøerne.
11. Nedbrydningsforløb for batch IVM 4.
12. Resultater fra test for fosfat-begrænsning af nedbrydningen. Batch IES 1 og IVM 4.
13. Resultater fra test for fosfat-begrænsning af nedbrydningen. Batch IEM 10.
14. Forsøg med genloadning med MCP-PP. Batch IEM 2.
15. Resultater fra podningsforsøg. Batche UEM 17 og UEM 19.

Appendix 1. Gennemgang af de målte MCPP-koncentrationer i forureningsfanens redoxmiljøer.

I denne gennemgang er den elektriske ledningsevne medtaget for at understøtte tolkningen for de enkelte prøver.

I perkolatet fra selve lossepladsen er målt:

| Boring | MCPP ($\mu\text{g/l}$) | Cl (mg/l) | Ledn. ($\mu\text{S/cm}$) | Korrigeret MCPP |
|--------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------|
| LG1 | 190 | 650-900 | ikke målt | 255-355 |
| LG2 | 72 | 570-1200 | 7600 | 72-154 |
| LG3 | 850 | 420-960 | 5450 | 1100-2500 |

Kilde: Kjeldsen (1991).

Disse tal viser, at der på lossepladsen er en betydelig stedlig variation i MCPP-indholdet. Derfor er det tallene fra den methandannende zone ved udløbet og starten af forureningsfanen, der bedst egner sig til at give en baggrundsværdi for den korrigerede MCPP.

Tallene fra den methandannende zone afviger ikke væsentligt fra værdierne målt i selve lossepladsen, men er mindre spredte:

| Boring | MCPP ($\mu\text{g/l}$) | Cl (mg/l) | Ledn ($\mu\text{S/cm}$) | Korrigeret MCPP |
|--------|-----------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------|
| 1Ø | 39 | 720 | ca. 5000 | 67 |
| 1S | 480 | ca. 1100 | ca. 6300 | 500 |
| 3V | 200 | ca. 400 | ca. 2600 | 620 |
| 6V | 93 | ca. 350 | ca. 1500 | 330 |
| T34 B | 250 | 674 | - | 450 |

Kilder: Østfeldt og Schultz (1991), Lyngkilde (pers comm. 91).

Der er ikke tegn på, at perkolatet fortyndes væsentligt inden det siver ned. Filtrene 3V og 6V står i størst afstand fra pladsen, og der synes her at være fortynding af perkolatet. Den korrigerede MCPP-koncentration er ikke lavere,

hvilket tyder på, at MCPP ikke nedbrydes i den methandannende zone. Hvorvidt der sker en omsætning af MCPP ved processer i selve lossepladsen, kan ikke afgøres ved denne metode.

Filtrene 8E og 8V er placeret i enten methanogent eller jern/mangan-reducerende miljø:

| | MCPP ($\mu\text{g/l}$) | Cl (mg/l) | Ledn. ($\mu\text{S/cm}$) | Korrigeret MCPP |
|----|-----------------------------|--------------|-------------------------------|--------------------|
| 8E | 71 | 100-280 | ca. 1100 | 320-1020 |
| 8V | 86 | ca. 200 | ca. 1200 | 560 |

Kilder: Østfeldt og Schultz (1991), Lyngkilde (pers comm. 91).

Også her er MCPP/klorid i samme område som for perkolatet. Filtrene 3S og 6E samt spyddene FD og FR står i jern- eller mangan-reducerende miljø:

| | MCPP ($\mu\text{g/l}$) | Cl (mg/l) | Ledn. ($\mu\text{S/cm}$) | Korrigeret MCPP |
|----|-----------------------------|--------------|-------------------------------|--------------------|
| 3S | 1.5 | ca.45 | ca.700 | 66 |
| 6E | 47 | ca.200 | ca.1100 | 305 |
| FD | 5.0 | 60 * | ikke målt | 140 |
| FR | 5.6 | 60 * | ikke målt | 160 |

Kilder: Østfeldt og Schultz (1991), Lyngkilde (pers comm. 91).

* : Ikke målt i vandet, men skønnet ud fra kortlægning 1 meter fra spyddet i samme dybde.

Den lave kloridkoncentration for filter 3S tyder på, at filteret står uden for forureningsfanens centrum, og den lave MCPP-koncentration skal derfor ikke tillægges for megen vægt. Tallene tyder på, at MCPP nedbrydes svagt i de jern/mangan-reducerende miljøer, men konklusionen er ikke sikker.

Længere ude i fanen er der analyseret for MCPP. Disse miljøer kan kun klassificeres som anoxiske, dvs. hverken aerobe eller methanogene. Det er ikke muligt at afgøre, om miljøerne på udtagnings tidspunktet var jern/mangan- eller nitrat-reducerende:

| | MCPP ($\mu\text{g/l}$) | Cl (mg/l) | Ledn. ($\mu\text{S/cm}$) | Korrigeret MCPP |
|-----|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------|
| NES | <2 | 36 | 318 | <130 |
| NEM | <2 | 36 | 320 | <130 |
| NCS | <2 | 56 | 500 | <60 |
| NVS | <5 | 33 | 1070 | <400 |
| NVM | <5 | 37 | 309 | <300 |
| FES | <2 | 63 | 457 | <50 |
| FCS | <2 | 61 | 495 | <50 |
| FVS | <2 | 35 | 898 | <140 |
| NT | <0.05 | 60 * | ikke målt | <5 |

Kilder: I2-runde (målt i dette studium), Østfeldt og Schultz (1991).

* : Skønnet udfra nærliggende målinger.

Både klorid- og ledningsevne-tallene viser, at vandet er hentet fra forureningsfanen. Værdierne for MCPP/Cl antyder, at der er sket en nedbrydning af MCPP i de anoxiske miljøer.

I den aerobe zone er i alle prøver målt MCPP i koncentrationer under detektionsgrænserne:

| | MCPP ($\mu\text{g/l}$) | Cl (mg/l) | Ledn. ($\mu\text{S/cm}$) | Korrigeret MCPP |
|-----|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------|
| IES | <1 | 27 | 296 | <130 |
| IEM | <1 | 27 | 292 | <130 |
| IVS | <1 | 40 | 303 | <50 |
| IVM | <1 | 41 | 306 | <50 |

Kilde: I2-runde (målt i dette projekt).

Baggrundsværdien for ledningsevne er ca. $270 \mu\text{S/cm}$ i Vejen og for klorid 18 mg/l . Derfor er der ikke tvivl om, at vandet er hentet fra forureningsfanen. Der er tegn på, at MCPP ikke når ud i den aerobe zone, men omsættes undervejs.

Resultaterne er diskuteret i kapitel 4.

Appendix 2. De 24 typiske forureningsstoffer, som indgår i enkelte in-situ forsøg og laboratorie-batche.

Aromatiske hydrocarboner:

- benzen
- toluen
- o-xylen
- naphtalen
- phenantren
- biphenyl
- flurenon
- dibenzothiophen
- nitrobenzen
- 1,2 dichlorbenzen
- 1,4 dichlorbenzen

Phenoler:

- phenol
- o-cresol
- 2,6 dichlorphenol
- 2,4 dichlorphenol
- pentachlorphenol
- 2,6-o-dichlorcresol
- p-nitrophenol
- o-nitrophenol

Chlorerede alifater:

- tetrachlormethan
- tetrachlorethylen
- trichlorethylen
- 1,1,2,2 tetrachlorethan
- 1,1,1 trichlorethan

Appendix 3. Prøvekonservering og analyser.

MCPP.

Analyse på LTH: Prøverne fryses ved -18°C . Analyse på HPLC: Kolonne Chromspher C18, eluent 38 % acetonitril, vand og pic A reagens (Millipore). Adskillelse udfra polaritet, og måling af UV-absorbans med bølglængdedetektor ved 229 nm. Prøver filtreres på $0.45\ \mu\text{m}$ filtre. Retentionstid ca. 6 minutter. Detektionsgrænse 1-5 ppb afhængig af prøvens øvrige indhold. Analyse på VKI, se Østfeldt og Schultz (1991).

NO_3^- og NO_2^- :

Prøverne konserveres med HgCl_2 . Indholdet af nitrat og nitrit bestemmes fotometrisk på autoanalyser III på LTH.

PO_4^{3-} , Cl^- og SO_4^{2-} :

Prøverne opbevares ved 10°C . Analyserne foregår fotometrisk på autoanalyser på LTH.

Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} og K^+ :

Prøverne konserveres med koncentreret HNO_3 og analyseres på atom-absorptions-spektrofotometer Perkin Elmer 370 på LTH.

Tritium:

Den ukonserverede prøve analyseres på scintillationstæller Packard Tri-Carb 2000 på LØM, DTH.

AOX:

Måles på ukonserveret prøve inden 48 timer på VKI.

TOC:

Prøverne konserveres med konc. H_2SO_4 , opbevares ved 10°C og analyseres på Dohrmann TOC-analyser på ITG, LTH.

NH₄⁺:

Prøverne konserveres med konc. H₂SO₄ og analyseres fotometrisk på autoanalyser på LTH.

O₂:

Prøverne måles straks ved Winklertitrering (LTH standardmetode til 11.8 ml prøve).

CH₄:

Prøverne opsamles i venojectglas med svovlsyre og headspace analyseres på gaschromatograf.

pH og elektrisk ledningsevne:

Måles straks med elektrode.

Tørstof:

Måles ved indtørring og vejning.

Lattergas, N₂O:

Prøverne analyseres straks på gaschromatograf.

Prøver til identifikation af mellemprodukter:

Prøverne ekstraheres basisk med pentan. Derefter derivatiseres med eddikesyreanhydrid ved pH 9, og det dannede stof ekstraheres med ether. Analyseres på GC-MS Carlo Erba QMD 1000.

Appendix 4. Karakterisering af miljø i in-situ testere.

| In-situ tester | pH | | ledningsevne | | Cl mg/l | Ca mg/l | SO ₄ mg/l |
|----------------|-----|-----------------|--------------|-------|------------|------------|-------------------------|
| | før | dag 120 slut | uS/cm | uS/cm | | | |
| 12-UES | 5,1 | 5,2 | 269 | 269 | 22 | 15,8 | 44 |
| 12-UEM | 4,9 | i.m. | 192 | 192 | 19 | 22,2 | 36 |
| 12-UVS | 5,5 | 6,1 | 269 | 269 | 22 | 28,2 | 40 |
| 12-RS | 4,9 | 4,4 | 271 | 271 | 17 | 28,1 | 31 |
| 12-G | 5,2 | i.m. | 257 | 257 | 21 | 18,1 | 35 |
| 12-IES | 5,0 | 5,1 | 296 | 296 | 27 | 38,9 | 36 |
| 12-IEM | 4,8 | 4,5 | 292 | 292 | 27 | 29,8 | 38 |
| 12-IVS | 4,8 | 5,3 | 303 | 303 | 40 | 13,8 | 31 |
| 12-IVM | 4,9 | 5,4 | 306 | 306 | 41 | 19,7 | 36 |
| 12-NES | 6,5 | 7,1 | 318 | 318 | 36 | 47,5 | 29 |
| 12-NEM | 6,5 | 6,9 | 320 | 320 | 36 | 49,2 | >50 |
| 12-NCS | 6,1 | 6,0 | 500 | 500 | 56 | 37,5 | 42 |
| 12-NVS | 5,1 | 5,5 | 1070 | 1070 | 33 | 25,0 | >50 |
| 12-NVM | 4,9 | 5,4 | 309 | 309 | 37 | 14,4 | >50 |
| 12-FES | 4,6 | 5,7 | 457 | 457 | 63 | 15,8 | 47 |
| 12-FCS | 6,9 | i.m. | 495 | 495 | 61 | 70,6 | 44 |
| 12-FVS | 6,8 | 6,9 | 898 | 898 | 35 | 58,2 | >50 |
| 12-MES | 6,3 | 7,3 | 3550 | 3550 | 338 | 318 | 22 |
| 12-MCS | 5,2 | 7,3 | 5210 | 5210 | 666 | 326 | 21 |
| 12-MVS | 6,6 | 6,9 | 5490 | 5490 | 860 | 178 | 32 |

Appendix 5. Redoxparametre til karakterisering af in-situ testermiljøer. Ilt og nitrogen-forbindelser.

| In-situ testier | O2 | | NO3 | | Opbrugt nitrat | Start på nitrat-redukt. | NO2 | | NH4 + | | Nitrat-reduk. (bioassay) |
|-----------------|-------|------|------|------|----------------|-------------------------|-------|------|-------|-----|--------------------------|
| | mg/l | slut | for | slut | | | start | slut | mg/l | for | slut |
| 12-UES | 0,22 | | 13,6 | 11,6 | nej | nej | 0,00 | 0,02 | 0,02 | | i.m. |
| 12-UEM | 0,33 | | 11,6 | 8,8 | nej | jævnt | 0,00 | 0,25 | 0,04 | | i.m. |
| 12-UVS | 0,15 | | 10,8 | 10,4 | nej | nej | 0,00 | 0,01 | 0,10 | | i.m. |
| 12-BS | <0,24 | | 14,2 | 8,2 | nej | | 0,00 | 0,11 | 0,01 | | i.m. |
| 12-IES | 0,26 | | 15,1 | 7,0 | nej | ca. dag 100 | 0,00 | 1,13 | 0,02 | | i.m. |
| 12-IEM | 0,20 | | 12,9 | 7,8 | nej | ca. dag 100 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | | i.m. |
| 12-IVS | 0,44 | | 10,8 | 6,2 | nej | ca. dag 130 | 0,00 | 0,29 | 0,05 | | i.m. |
| 12-IVM | 1,95 | | 8,6 | 6,3 | nej | ca. dag 100 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | | i.m. |
| 12-NEM | 0,31 | | 0,1 | 0,0 | straks | straks | 0,00 | 0,00 | 0,02 | | ja + |
| 12-NCS | 0,08 | | 8,2 | 2,5 | nej | straks | 0,00 | 1,89 | 0,00 | | ja + + + |
| 12-NVS | 0,01 | | 1,0 | 0,0 | dag 30 | straks | 0,00 | 0,00 | 0,02 | | nej |
| 12-NVM | 0,11 | | 0,1 | 0,0 | dag 5 | straks | 0,00 | 0,00 | 0,04 | | nej |
| 12-FES | 0,02 | | 0,1 | 0,0 | ingen | ingen | 0,00 | 0,00 | 0,03 | | ja + + + |
| 12-FVS | 0,01 | | 0,1 | 0,0 | ingen | ingen | 0,00 | 0,00 | 0,09 | | nej |

Appendix 6.

Redoxparametre til karakterisering af in-situ testermiljøer. Metaller og methan.

| Tester | Fe | | | Mn | | CH ₄ | |
|--------|------|---------|---------|------------|------|-----------------|----------|
| | for | dag 115 | dag 140 | slut (160) | for | slut (160) | mg/l for |
| I2-UES | 1,46 | i.m. | i.m. | <0,2 | 0,54 | 0,29 | i.m. |
| I2-UEM | 0,23 | i.m. | i.m. | <0,2 | 0,16 | 1,14 | i.m. |
| I2-UVS | 0,20 | i.m. | i.m. | 0,39 | 0,08 | 1,38 | i.m. |
| I2-BS | 0,00 | i.m. | i.m. | 0,20 | 0,05 | 10,3 | i.m. |
| I2-IES | 0,08 | i.m. | i.m. | 0,55 | 0,17 | 1,08 | i.m. |
| I2-IEM | 0,00 | i.m. | i.m. | 1,16 | 0,17 | 1,64 | i.m. |
| I2-IVS | 2,67 | i.m. | i.m. | <0,2 | 0,51 | 5,80 | i.m. |
| I2-IVM | 0,00 | i.m. | i.m. | 0,22 | 0,08 | 1,71 | i.m. |
| I2-NEM | 0,83 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | 0,05 | 0,57 | i.m. |
| I2-NCS | 9,75 | <0,2 | <0,2 | 0,24 | 0,51 | 0,20 | i.m. |
| I2-NVS | 5,54 | 4,10 | 3,10 | 5,18 | 0,28 | 0,35 | i.m. |
| I2-NVM | 3,50 | 4,90 | 6,00 | 6,20 | 0,07 | 0,15 | i.m. |
| I2-FES | 0,42 | 5,20 | 2,70 | 4,94 | 0,14 | 0,20 | 0 |
| I2-FVS | 5,54 | 3,50 | i.m. | 5,65 | 0,31 | 0,53 | 0,15 |

Appendix 7. Karakterisering af miljø i laboratorie-batche.

| Batch navn | Batchtype | start | pH midt | slut | Cl mg/l | Ledn.start uS/cm | Ledn.slut uS/cm | SO4 mg/l | K mg/l | TOC start mg/l | TS g/l |
|------------|--------------------------|-------|------------|------|------------|---------------------|--------------------|-------------|-----------|-------------------|-----------|
| IES 1 | MCPP 140 | 3,6 | 4,9 | 5,3 | 30 | 314 | 293 | 36 | 6,5 | 2,4 | 1,9 |
| IES 2 | MCPP 140 | 4,5 | 4,8 | 5,2 | 29 | 300 | 264 | 38 | 8,7 | 2,9 | 1,4 |
| IVS 3 | MCPP 140 | 4,0 | 5,0 | 5,2 | 39 | 298 | 266 | 30 | 20,2 | 4,2 | 2,1 |
| IVM 4 | MCPP 140 | 4,4 | 4,9 | 5,1 | 41 | 282 | 275 | 35 | 18,9 | 4,0 | 2,4 |
| IES 5 | MCPP + 24 st. | 4,4 | 5,0 | 4,8 | 29 | 278 | 287 | 35 | 6,4 | 2,5 | 1,6 |
| IVS 6 | MCPP + 24 st | 4,5 | 5,0 | 4,9 | 38 | 283 | 274 | 29 | 19,4 | 4,2 | 2,4 |
| IES 7 | MCPP 70 | 4,4 | 4,8 | 4,8 | 29 | 284 | i.m. | 37 | 10,0 | 2,6 | 1,4 |
| IES 8 | MCPP 140 | 4,4 | 4,8 | 4,8 | 29 | 293 | i.m. | 37 | 8,7 | 2,6 | 1,4 |
| IES 9 | MCPP 400 | 4,4 | 4,7 | 5,0 | 29 | 290 | 265 | 37 | 8,4 | 2,8 | 1,6 |
| IES 10 | MCPP 1400 | 4,5 | 4,8 | 4,8 | 29 | 297 | 266 | 36 | 8,7 | 3,6 | 1,7 |
| IES 11 | MCPP + 24 st. + formalin | 4,2 | 4,8 | 4,6 | 28 | 295 | 267 | 35 | 8,8 | 2,76 | 1,8 |
| UES 12 | MCPP 140 | 4,3 | 4,9 | 5,3 | 23 | 266 | 256 | 43 | 4,0 | 2,3 | 2,3 |
| UEM 13 | MCPP 140 | 3,2 | 4,9 | 4,7 | 20 | 292 | i.m. | 34 | 3,5 | 1,9 | 7,3 |
| UVS 14 | MCPP 140 | 4,3 | 5,0 | 4,8 | 23 | 249 | 244 | 37 | 5,0 | 1,8 | 3,4 |
| UES 15 | MCPP + 24 st | 4,1 | 5,0 | 4,9 | 22 | 241 | 240 | 38 | 3,9 | 1,8 | 2,2 |
| UVS 16 | MCPP + 24 st | 4,5 | 5,1 | 5,0 | 22 | 249 | 229 | 35 | 4,8 | 1,6 | 3,5 |
| UEM 17 | MCPP 70 | 4,1 | 4,8 | 4,8 | 20 | 232 | 226 | 34 | 3,3 | 1,2 | 3,0 |
| UEM 18 | MCPP 140 | 4,2 | 5,0 | 4,9 | 20 | 241 | 222 | 34 | 3,4 | 1,7 | 3,4 |
| UEM 19 | MCPP 400 | 4,2 | 4,8 | 4,7 | 20 | 246 | 228 | 33 | 3,1 | 1,4 | 2,6 |
| UEM 20 | MCPP 1400 | 4,2 | 4,9 | 4,8 | 20 | 235 | 218 | 33 | 3,4 | 2,5 | 4,0 |
| NCS 21 | MCPP 140 | 6,9 | 6,9 | 6,1 | 52 | 386 | 372 | 62 | 4,4 | 2,0 | 3,4 |
| NCS 22 | MCPP + 24 st | 6,9 | 6,7 | 6,2 | 52 | 374 | 359 | 50 | 4,4 | 1,7 | 3,1 |
| NEM 23 | MCPP 140 | 7,7 | 7,6 | 6,8 | 36 | 309 | 296 | 30 | 1,6 | 1,5 | 3,2 |
| NEM 24 | MCPP + tol + podn. | 7,8 | 7,7 | 7,0 | 40 | 343 | 320 | 40 | 1,7 | 1,7 | 2,8 |
| NVM 25 | MCPP + tol. | 4,7 | 5,3 | 5,2 | 36 | 303 | 287 | 59 | 15,4 | 5,1 | 1,4 |
| NVM 26 | MCPP 140 | 4,7 | 5,3 | 5,1 | 36 | 303 | 291 | 59 | 15,8 | 4,9 | 1,4 |

Appendix 8.

Redoxparametre til karakterisering af batch-miljøer.

| Batch navn | Batchtype | O ₂ (mg/l) | NO ₃ -N |
|------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|
| | | start | midt |
| | | slut | før |
| | | midt | slut |
| IES 1 | MCPP 140 | 7,6 | 14,8 |
| IES 2 | MCPP 140 | 8,0 | 12,7 |
| IVS 3 | MCPP 140 | 8,3 | 9,8 |
| IVM 4 | MCPP 140 | 8,1 | 8,4 |
| IES 5 | MCPP + 24 st | 8,3 | 14,8 |
| IVS 6 | MCPP + 24 st | 7,6 | 9,5 |
| IVM 7 | MCPP 70 | 7,8 | 12,9 |
| IVS 8 | MCPP 140 | 8,0 | 13,1 |
| IVM 9 | MCPP 400 | 7,8 | 13,1 |
| IVS 10 | MCPP 1400 | 7,5 | 12,8 |
| IVM 11 | MCPP + 24 st + formalin | 8,0 | 13,3 |
| UES 12 | MCPP 140 | 7,9 | 12,7 |
| UEM 13 | MCPP 140 | 8,4 | 11,4 |
| UVS 14 | MCPP 140 | 7,6 | 11,5 |
| UES 15 | MCPP + 24 st | 8,2 | 11,9 |
| UVS 16 | MCPP + 24 st | 8,3 | 11,3 |
| UEM 17 | MCPP 70 | 7,8 | 11,5 |
| UEM 18 | MCPP 140 | 8,3 | 11,5 |
| UEM 19 | MCPP 400 | 8,3 | 11,5 |
| UEM 20 | MCPP 1400 | 7,7 | 11,2 |
| NCS 21 | MCPP 140 | 0,2 | 9,1 |
| NCS 22 | MCPP + 24 st | 0,3 | 9,1 |
| NEM 23 | MCPP 140 | 0,3 | 0,1 |
| NEM 24 | MCPP + toluen + podn. | 0,2 | 0,1 |
| NVM 25 | MCPP + toluen | 0,3 | 0,0 |
| NVM 26 | MCPP 140 | 0,0 | 0,0 |

Appendix 9.

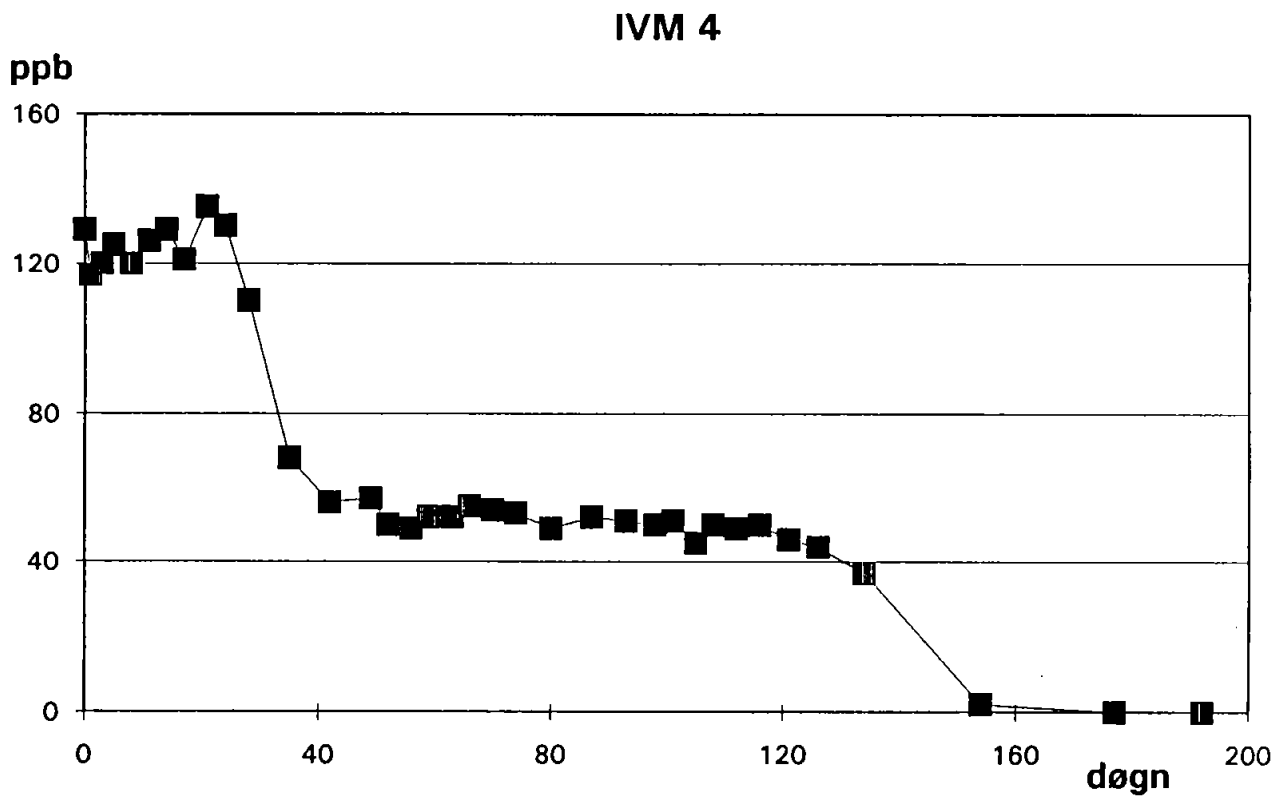
Iltmålinger i batche med nitratreducerende forhold.

| Dag | NCS 21 mg O ₂ /l | NCS 22 mg O ₂ /l | NEM 23 mg O ₂ /l | NEM 24 mg O ₂ /l | NVM 25 mg O ₂ /l | NVM 26 mg O ₂ /l |
|-----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 5 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,3 | 0,7 |
| 6 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | < 0,05 |
| 13 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 |
| 26 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 |
| 51 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 |
| 93 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 | < 0,05 |
| 131 | 0,2 | 0,3 | 0,5 | 0,4 | 0,5 | 0,3 |
| 140 | 0,2 | 0,8 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,3 |
| 154 | 0,4 | 1,1 | 0,4 | 1,1 | 0,6 | 0,4 |
| 167 | 0,5 | 1,1 | 0,4 | 1,4 | 0,6 | 0,6 |

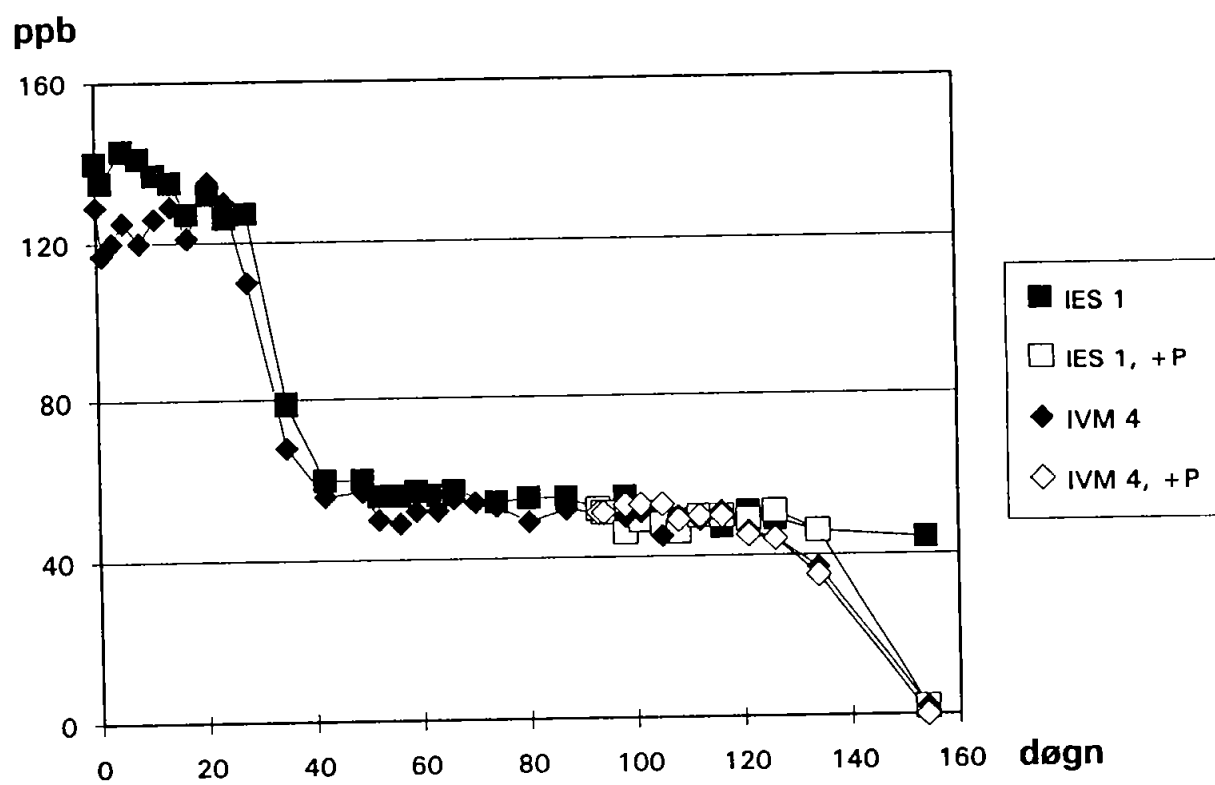
Appendix 10. Opsummeringsskema til karakterisering af forsøgsmiljøerne.

| | pH | Cl ⁻ mg/l | Ledn. μS/cm | NO ₃ -N mg/l | NH ₄ -N mg/l | Ca ²⁺ mg/l | TOC mg/l | SO ₄ ²⁻ mg/l |
|-------------------------|---------|-------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------|---------------------------------------|
| Fe/Mn-red. test. | 4.6-6.9 | 35-63 | 460-900 | 0.1 | 0.1 | 16-71 | | >47 |
| N-red test. | 5.4-7.1 | 33-56 | 310-1070 | 0-8 | 0.0 | 14-49 | | >30 |
| N-red batch | 5.0-7.8 | 36-52 | 295-386 | 0-9 | - | - | 1.5-5.3 | 30-62 |
| Aerob foru. test. | 4.5-5.4 | 27-41 | 290-310 | 9-15 | 0.0 | 14-39 | | 31-38 |
| Aerob foru. batch | 3.6-5.0 | 28-39 | 278-314 | 8.4-15 | - | - | 2.4-4.2 | 29-38 |
| Aerob ufor. test. | 4.4-6.2 | 17-22 | 190-270 | 11-14 | 0.0-0.1 | 16-28 | | 31-44 |
| Aerob ufor. batch | 3.2-5.1 | 20-23 | 232-266 | 11-13 | - | - | 1.2-2.5 | 32-45 |

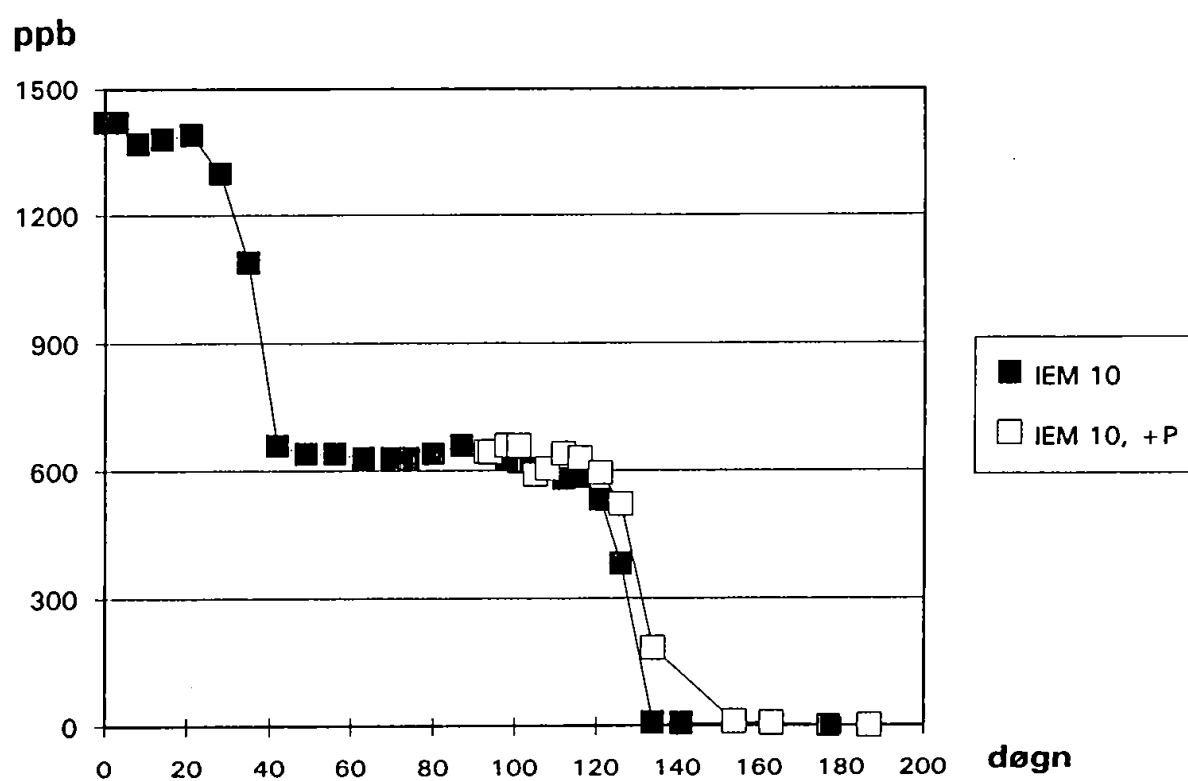
Appendix 11. Nedbrydningsforløb for batch IVM 4.



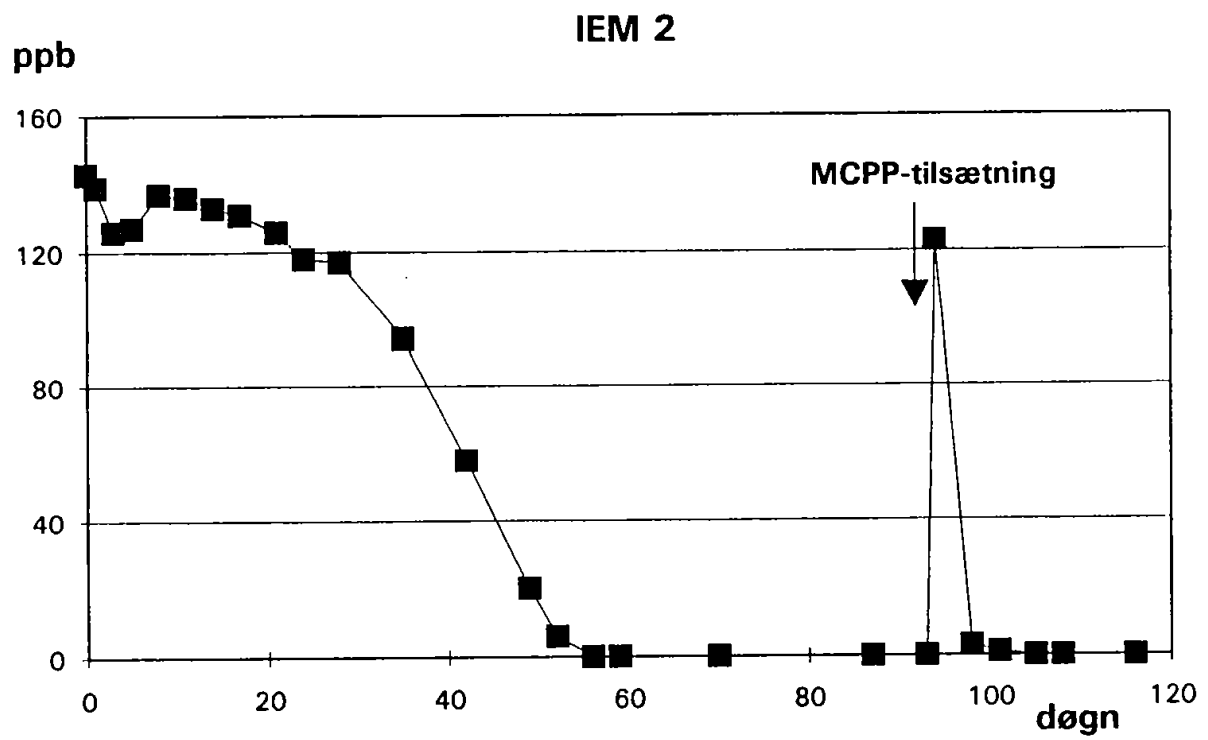
Appendix 12. Resultater fra test for fosfat-begrænsning af nedbrydningen. Batch IES 1 og IVM 4.



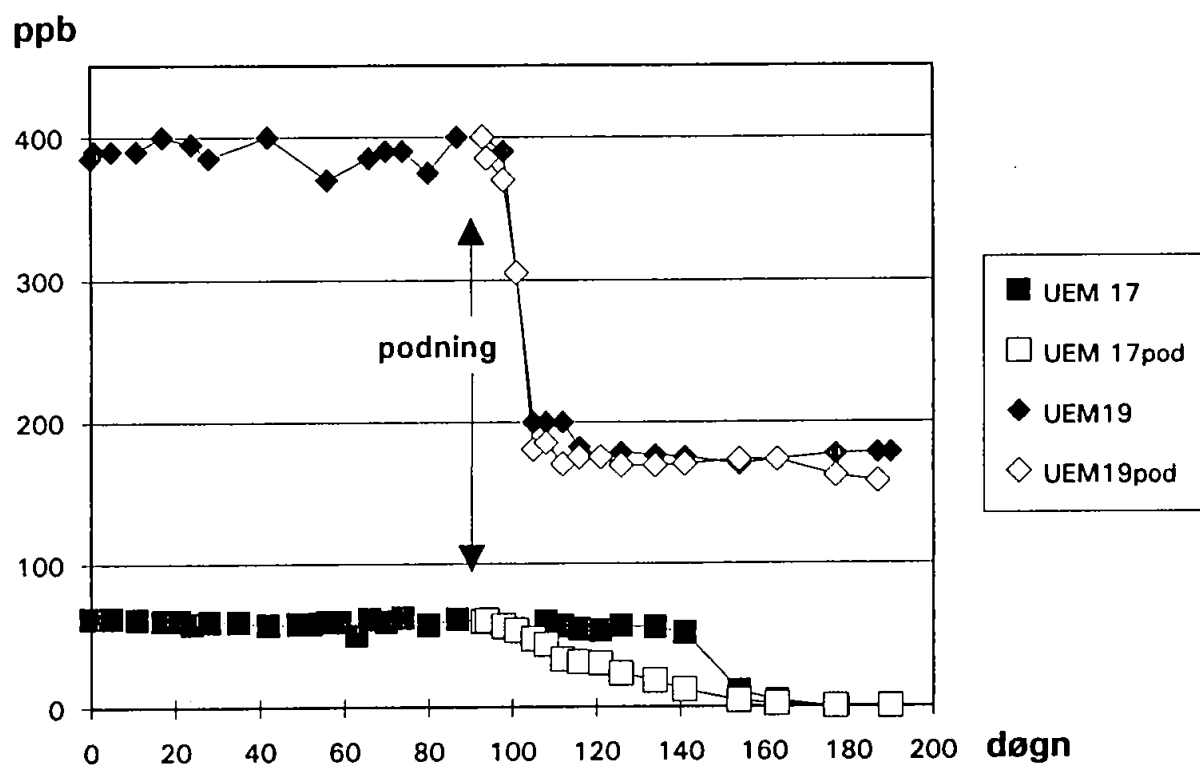
Appendix 13. Resultater fra test for fosfat-begrænsning af nedbrydningen. Batch IEM 10.



Appendix 14. Forsøg med genloadning med MCPP. Batch IEM 2.



Appendix 15. Resultater fra podningsforsøg. Batche UEM 17 og UEM 19.



UDGIVNE RAPPORTER

I forbindelse med LOSSEPLADSPROJEKTET er der med denne rapport ialt udgivet følgende rapporter:

HYDROGEOLOGI

EN REGIONAL GEOLOGISK MODEL FOR OMRÅDET VED VEJEN, Institut for Teknisk Geologi, DTH (Rapport H0-1, 20 sider), december 1987. ISBN 87-503-7079-0.

SEVA: PC-DATABASE FOR GEOLOGI, HYDROLOGI OG VANDKVALITET, Institut for Teknisk Geologi, DTH (Rapport H0-2, 46 sider), december 1990, ISBN 87-503-8915-7.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: LAGFØLGEBORINGER, Geoteknisk Institut (Rapport H1, 122 sider), juli 1990, ISBN 87-503-8183-0.

VEJEN INJEKTIONSFORSØG: HYDROGEOLOGI, Laboratoriet for teknisk Hygiejne, Danmarks Geologiske Undersøgelse m. fl. (Rapport H2, 168 sider), juni 1991, ISBN 87-503-9211-5.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: RESERVOIRFORHOLD OG FORURENINGSUDBREDELSE BESTEMT VED BOTESAM-METODEN, Danmarks Geologiske Undersøgelse (Rapport H5, 125 sider), oktober 1990, ISBN 87-503-8736-7.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: POTENTIALFORHOLD, Geoteknisk Institut (Rapport H6, 121 sider), maj 1991, ISBN 87-503-9110-0.

EVALUERING OG UDVIKLING AF METODER TIL PRØVETAGNING OG FELTANALYSE AF ANOXISK GRUNDVAND, Institut for Teknisk Geologi, DTH (Rapport H8, 82 sider), oktober 1990, ISBN 87-503-8738-3.

HYDRAULIK OG STOFTRANSPORT I EN OPSPRÆKKET KALKBJERGART, Danmarks Geologiske Undersøgelse (Rapport H9, 70 sider), maj 1991, ISBN 87-503-9137-2.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: GEOLOGISKE FORHOLD, Danmarks Geologiske Undersøgelse (Rapport H10, 100 sider), december 1989, ISBN 87-503-8182-2.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: UORGANISK GRUNDVANDSKVALITET, Danmarks Geologiske Undersøgelse (Rapport H12/13, 82 sider), december 1990, ISBN 87-503-8916-5.

FORURENINGSKEMI

AMTSKOMMUNALE UNDERSØGELSER AF GRUNDVANDSFORURENING VED GAMLE LOSSEPLADSER, Laboratoriet for teknisk Hygiejne (Rapport P0-1, 72 sider), december 1990, ISBN 87-503-8918-1.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: ORGANISK GRUNDVANDSKVALITET OG ANALYSEUDVIKLING, Vandkvalitetsinstituttet (Rapport P1, 57 sider), maj 1991, ISBN 87-503-9093-7.

ØKOTOKSIKOLOGISKE METODER TIL UNDERSØGELSE AF FORURENET GRUNDVAND - LITTERATURUNDERSØGELSE, Vandkvalitetsinstituttet (Rapport P2-1, 56 sider), maj 1988, ISBN 87-503-7323-4.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: PERKOLATUDSIVNING, Laboratoriet for teknisk Hygiejne, DTH (Rapport P3, 180 sider), maj 1991, ISBN 87-503-9094-5.

SORPTION AF ORGANISKE STOFFER, Laboratoriet for teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole (Rapport P5-1, 85 sider), juli 1988, ISBN 87-503-7322-6.

SORPTION AF ORGANISKE STOFFER I AKVIFERER: LABORATORIEUNDERSØGELSER, Laboratoriet for teknisk Hygiejne, DTH (Rapport P5-2, 106 sider), juli 1990, ISBN 87-503-8184-9.

GRUNDVANDZONENS MIKROBIOLOGI, Afdelingen for Generel Mikrobiologi, Københavns Universitet (Rapport P6-1, 80 sider), januar 1988, ISBN 87-503-7118-5.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: GRUNDVANDSZONENS MIKROBIOLOGI, Afdelingen for Generel Mikrobiologi, Københavns Universitet, (Rapport P6-2, 90 sider), december 1989, ISBN 87-503-8183-0.

MATEMATISK MODELLERING

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: MATEMATISK MODELLERING, Instituttet for Strømningsmekanik og Vandbygning/Dansk Hydraulisk Institut (Rapport M1/2, 160 sider), februar 1991, ISBN 87-503-8972-6.

OPERATIONALISERING AF EN TRE-DIMENSIONAL STOFTRANSPORTMODEL, Dansk Hydraulisk Institut (Rapport M4/7, 88 sider), februar 1991, ISBN 87-505-8971-8.

AFVÆRGEFORANSTALTNINGER

OVERSIGT OVER DANSKE OG UDENLANDSKE AFVÆRGEFORANSTALTNINGER, Vandkvalitetsinstituttet (Rapport R0-1, 82 sider), december 1990, ISBN 87-503-8917-3.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: NEDBRYDNING AF MCPP I GRUNDVANDSZONEN, Laboratoriet for teknisk Hygiejne (Rapport R2-2, 63 sider), juni 1991, ISBN 87-503-9213-1.

AFVÆRGE PUMPNING VED SEPARATIONSPUMPNING - FASE 1: DEMONSTRATIONSMODEL, Danmarks Geologiske Undersøgelse (Rapport R3-1, 67 sider), december 1990; ISBN 87-503-8920-3.

UNDERSØGELSER VED VEJEN LOSSEPLADS: TRE-DIMENSIONAL MODELLERING AF ALTERNATIVE AFVÆRGEFORANSTALTNINGER, Dansk Hydraulisk Institut (Rapport R4, 45 sider), maj 1991, ISBN 87-503-9095-3.

AFVÆRGEUDVIKLINGSRAPPORTER

AFVÆRGE PUMPNING VED SEPARATIONSPUMPNING - FASE 2 & 3: FELTFORSØG, Danmarks Geologiske Undersøgelse/Geoteknisk Institut (Rapport A3, 120 sider), maj 1991. ISBN 87-503-9111-9.

UDREDNINGSRAPPORTER

NEDBRYDELIGHED AF MILJØFREMMEDE ORGANISKE STOFFER, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH (Rapport U1, 105 sider), oktober 1987. ISBN 87-503-7017-0.

FORURENEDE INDUSTRIGRUNDE, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH (Rapport U2, 130 sider), januar 1988, ISBN 87-503-7081-2.

GRUNDVANDSPRØVETAGNING OG FELTMÅLING, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH,

(Rapport U3, 222 sider), april 1989, ISBN 87-503-7817-1.

FORURENEDE GASVÆRKSGRUNDE, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH, (Rapport U4, 221 sider), november 1989, ISBN 87-7491-315-8.

ANVENDELSE AF PHOTOIONISATIONSDETEKTOR VED UNDERSØGELSE AF JORDFORURENING, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH, (Rapport U5, 52 sider), december 1989, ISBN 87-503-8173-3.

KILDER TIL INDUSTRIKORTLÆGNING, Geokon A/S, (Rapport U6, 140 sider), december 1989, ISBN 87-503-8174-1.

SKRYDSTRUP SPECIALDEPOT - Erfaringer fra undersøgelser og afværgeforanstaltninger, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH, (Rapport U7, 60 sider), december 1989, ISBN 87-503-8174-1.

JORDPRØVETAGNING PÅ FORURENEDE GRUNDE - Strategier, metoder og håndtering, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH (Rapport U8, 110 sider), april 1991, ISBN 87-503-9043-0.